



TITLE:

リチウムイオン内部圧入による ASR抑制効果に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

江良, 和徳

CITATION:

江良, 和徳. リチウムイオン内部圧入によるASR抑制効果に関する研究.
京都大学, 2010, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2010-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k15342>

RIGHT:

リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果 に関する研究

江良 和徳

リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果に関する研究

目 次

第1章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的	4
1.3 本論文の構成	5
参考文献	7
第2章 ASR 対策の現状とリチウムイオンによる ASR 抑制に関する既往の研究	9
2.1 ASR によるコンクリートの劣化	9
2.1.1 ASR 劣化メカニズム	9
2.1.2 ASR 劣化したコンクリート構造物	13
2.1.3 ASR 劣化を起こした構造物の実態	17
2.2 ASR 補修対策の現状	19
2.2.1 ASR 劣化の特徴	19
2.2.2 ASR 補修工法	20
2.3 リチウムイオンによる ASR 抑制対策に関する既往の研究	23
2.3.1 リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズム	23
2.3.2 リチウムイオン事前混入による ASR 抑制	27
2.3.3 リチウムイオン事後供給による ASR 劣化コンクリートの補修	29
参考文献	32
第3章 リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果	35
3.1 本章の目的	35
3.2 実験概要	36
3.2.1 使用材料	36
3.2.2 供試体概要	38
3.3 リチウムイオン事前混入による ASR 抑制効果	46
3.4 リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果	49
3.4.1 小型供試体への内部圧入	49
3.4.2 中型供試体への内部圧入	52
3.4.3 大型供試体への内部圧入	54

3.5 リチウムイオンの供給方法の相違が ASR 抑制効果に与える影響	57
3.6 ひび割れのないコンクリートへの内部圧入	58
3.7 内部圧入における削孔の影響	59
3.8 内部圧入における注入圧力の影響	61
3.9 本章のまとめ	62
参考文献	64
 第4章 内部圧入によりリチウムイオンを供給されたアルカリシリカゲル	 65
4.1 本章の目的	65
4.2 実験概要	66
4.2.1 供試体概要	66
4.2.2 アルカリシリカゲル試料の分析方法	67
4.3 電子顕微鏡(SEM)によるアルカリシリカゲル形状の観察	69
4.3.1 リチウムイオンを供給していないゲルの SEM 観察	69
4.3.2 リチウムイオン内部圧入後のゲルの SEM 観察	70
4.3.3 リチウムイオンがアルカリシリカゲルの物理的形状に与える影響	72
4.4 EPMA および TOF-SIMS によるアルカリシリカゲル中の元素定性分析	73
4.4.1 分析用試料	73
4.4.2 EPMA による Si, Ca, Na, K の拡大元素マッピング	75
4.4.3 TOF-SIMS による Li の拡大元素マッピング	81
4.5 EPMA および TOF-SIMS によるアルカリシリカゲル中の元素定量分析	83
4.5.1 定量分析位置	83
4.5.2 EPMA によるゲルの元素定量分析	84
4.5.3 TOF-SIMS によるゲルの元素定量分析	85
4.6 亜硝酸リチウムによる相対湿度の低下	88
4.6.1 実験概要	88
4.6.2 亜硝酸リチウムによる湿度低下	89
4.7 本章のまとめ	91
参考文献	93
 第5章 内部圧入によるリチウムイオンの浸透	 95
5.1 本章の目的	95
5.2 コンクリートに内部圧入したリチウムイオンの浸透状況	96
5.2.1 実験概要	96
5.2.2 亜硝酸イオンとリチウムイオンの浸透状況の相違	98
5.2.3 コンクリートに内部圧入したリチウムイオンの浸透状況	100

5.3 亜硝酸リチウムの内部圧入に要する時間の算定	105
5.3.1 検討概要	105
5.3.2 亜硝酸リチウムの内部圧入のしやすさに関するパラメータ k	107
5.3.3 亜硝酸リチウムの内部圧入に要する時間の算定	110
5.4 本章のまとめ	112
参考文献	113
 第6章 リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果の検証	 115
6.1 本章の目的	115
6.2 検討対象構造物	116
6.3 ASR 抑制効果の検証方法	117
6.4 リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果の検証	119
6.4.1 亜硝酸リチウムの浸透状況による検証	119
6.4.2 施工前後の残存膨張量試験による検証	120
6.5 リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果の長期耐久性	124
6.5.1 ASR 抑制効果の長期耐久性の検証方法	124
6.5.2 外観変状調査	125
6.5.3 施工後 4 年経過した構造物の残存膨張量	127
6.6 本章のまとめ	128
参考文献	130
 第7章 結論	 131
7.1 本研究により得られた結論	131
7.2 リチウムイオン内部圧入を用いた ASR 対策のシナリオデザイン	137
 謝辞	 139

第1章 序論

1.1 研究の背景

戦前、戦後を通じて蓄積された膨大な量の道路橋は年月の経過とともに老朽化が進んでおり、「建設の時代」から「維持管理の時代」へ移行しつつある。その流れに拍車をかけたのが、1980年代中頃に「コンクリートクライシス」としてマスコミに大々的に取り上げられたアルカリシリカ反応（以下、ASR と呼ぶ）や塩害に代表されるコンクリート構造物の早期劣化である。それまで、コンクリート構造物はメンテナンスフリーの構造物として一般的には認識されていたため、「コンクリートクライシス」はコンクリート関係者のみならず、広く建設関係者に大きな衝撃をもたらした¹⁾。

ASR は 1940 年代にアメリカ合衆国の Stanton によって最初の報告がなされている。米国での ASR の発見後、カナダ、ヨーロッパ諸国、アフリカ、インドなどで次々と ASR が報告され、ASR によるコンクリートの劣化はある特定の地域に限られたものではないという認識が一般化した。またそれに伴い、ASR に対する関心も高まり、セメント化学や鉱物・岩石学分野での研究活動を通じて反応性骨材の種類と ASR のメカニズムに対する研究が進められた。そのような中、アルカリ骨材反応に関する国際会議（ICAAR）が第 1 回のデンマーク（Koge, 1974 年）から第 13 回のノルウェー（Trondheim, 2008 年）まで数年ごとに開催されており、近年の会議では参加国が 30 数ヶ国にまで増えてきている²⁾。

一方、我が国では、1970 年代以前に東北地方や中国地方などで ASR による劣化事例が 2, 3 件報告されているが、全国的な問題として捉えられるには至らず、1980 年頃の阪神地区での ASR 劣化事例の発見まで、ASR は我が国では注目されることはなかった。阪神地区での ASR が顕在化した後、北陸、中国、四国、九州などの地域で次々と ASR 劣化事例が報告された。これらを契機として、建設省総合技術開発プロジェクト³⁾および日本コンクリート工学協会（アルカリ骨材反応調査研究委員会⁴⁾による全国的な実態調査が行われ、1989 年には建設省総合技術開発プロジェクト「コンクリートの耐久性向上技術の開発（土木構造物に関する研究成果）報告書」が発刊され、骨材の試験法、ASR 抑制対策とともに、ASR 劣化構造物の調査、診断、補修方法なども提案されるに至り、事態は鎮静化したかに見えた。

1980 年代当時、ASR による劣化はコンクリートの強度や弾性係数の低下は見られるものの、それはコンクリート部材の表層的な劣化であると認識されることが多く、通常的环境下で鉄筋の損傷や内部コンクリートの劣化が問題とされることはなかった。また、実験的には ASR によるコンクリートの膨張が鉄筋で適度に拘束され、あたかも部材にケミカルプレストレスが導入されたかのようになり、部材の耐荷性に関して健全なものと比べ大きく低下することもなく、構造物の安全性能には何ら問題はないと考えられていた。そのため、耐久性の観点から ASR を起こしている構造物に対して劣化因子のひとつである水に着目し、表面保護工に代表されるような外部からの水分供給を遮断することを目的とした補修が施されることが多かったが、環境条件によっては経時とともに再劣化が生じる構造物も現れた。2000 年頃、ASR を原因とする道路橋橋脚の鉄筋破断が確認されるに至り⁵⁾、ASR が再び社会問題化することになった。ASR

が引き起こすコンクリート構造物の性能低下は鉄筋破断だけに止まらず、コンクリート部材の深部にまで及ぶコンクリートの強度や弾性係数の低下、コンクリートと鉄筋との付着や定着の低下などにも大きな影響を与え、構造物の安全性が懸念される状況となっている。現在、この ASR による鉄筋破断のメカニズムの解明に向けた研究活動が活発に行われている⁶⁾。

鉄筋破断を含む ASR の劣化メカニズムの解明に関する研究と並んで、ASR 劣化したコンクリートの調査、診断、補修・補強対策に関する研究も急務である。特に、ASR 対策の個々の技術の確立や機能向上に関する研究だけでなく、それら個々の技術の組み合わせや選択の判断基準を明確にし、ASR 劣化したコンクリート構造物をいかに合理的に維持管理していくかというシナリオをデザインすることが極めて重要である。しかし、ASR 劣化したコンクリート構造物の対策として様々な取り組みがなされているものの、ASR に対する抜本的な対応策は未だ確立されていないのが実状である。

ASR はその劣化機構から、限界値以上のアルカリの存在、反応性骨材の使用、および十分な水分供給の 3 つの条件がそろったときに劣化が進行することが知られている。したがって、新設構造物の ASR 対策としては、これら 3 条件のうちのいずれかを除去することで反応を抑制することができる。具体的には、抑制効果のある混合セメント（高炉スラグ微粉末⁷⁾、フライアッシュ⁸⁾、シリカフュームなど⁹⁾）の使用、コンクリート中のアルカリ総量の規制¹⁰⁾、安全と認められる骨材の使用¹¹⁾などの対策を講じるなどの対策が選択できる。一方、既設のコンクリート構造物が ASR 劣化している場合、既にコンクリート内に含まれる劣化因子である反応性骨材あるいはアルカリを除去することが困難なため、表面処理による水分遮断を目的とした補修工法が多く選択されてきた。もちろん ASR 劣化したコンクリート構造物の補修対策として水処理は極めて有効であり、今後も基本方針としての位置づけは変わらないと考えられる。しかし、外部からの水分を完全に遮断することは容易ではなく、止水効果の不十分な箇所から水分が侵入して ASR が再劣化した事例や、表面被覆材の高い遮水性によってコンクリート内部に水分を閉じ込めることとなり、結果的に ASR を助長した事例なども報告されている。このように環境条件によっては、水分遮断を目的とする補修対策には限界があることも確かである。

そのような中、近年では ASR 劣化したコンクリート構造物の補修工法としてリチウムイオンを使用する手法が注目されてきている¹²⁾。リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズムとして、アルカリシリカゲル中の Na^+ と添加された Li^+ とのイオン交換によるゲルの非膨張化¹³⁾、リチウムシリケートによる保護膜の形成¹⁴⁾、シリカ溶解量の減少による ASR 反応進行抑制¹⁵⁾、シリカ再重合の抑制によるゲル生成の制限などの諸説が提案されている。これらのメカニズムはいまだ解明には至っていないものの、リチウムイオンを一定量以上の割合で添加したコンクリートは ASR 膨張を生じないことが国内外の多くの研究成果として報告されている¹⁶⁾。

リチウムイオンを用いた ASR 補修工法として、塗布工法、ひび割れ注入工法および内部圧入工法の 3 種類がある¹⁷⁾。国内で使用されるリチウム化合物としては亜硝酸リチウムの実績が最も多い。塗布工法は、亜硝酸リチウムをコンクリート表面に塗布、含浸させることによってリチウムイオンを骨材の周囲に供給し、ASR 膨張の抑制を図る工法である。ひび割れ注入工法は、低圧注入器を使用してひび割れから亜硝酸リチウムを注入する工法で、塗布工法と併用さ

れることが多い。ただしこれらの工法では、リチウムイオンの供給範囲はコンクリート表層部およびひび割れ周辺部に限定されるという問題が指摘されており¹⁸⁾、それらに代わる内部圧入工法が提案されるに至った¹⁹⁾。

リチウムイオン内部圧入工は、まず ASR 劣化したコンクリート躯体に小径の削孔を行い、そこから亜硝酸リチウムを加圧注入してコンクリート内部に浸透させることにより、コンクリート内部の広範囲にリチウムイオンを供給し、ASR 膨張を抑制する補修工法である。削孔径はコンクリート躯体へのダメージを最小限とするよう 10mm または 20mm とし、削孔深さや部材寸法に応じて選択される。削孔間隔は 500mm とし、亜硝酸リチウム浸透範囲に斑がでにくいように千鳥配置とされる。注入圧力は対象構造物の劣化程度に応じて設定され、一般的に 0.5～1.5MPa の範囲とされることが多い。内部圧入する亜硝酸リチウムの量は対象構造物のアルカリ含有量に応じて構造物毎に設定され、その量は Li/Na モル比 1.0 となる量とされている。

リチウムイオン内部圧入工の概要図を図 1-1 に、施工状況を図 1-2 に示す。

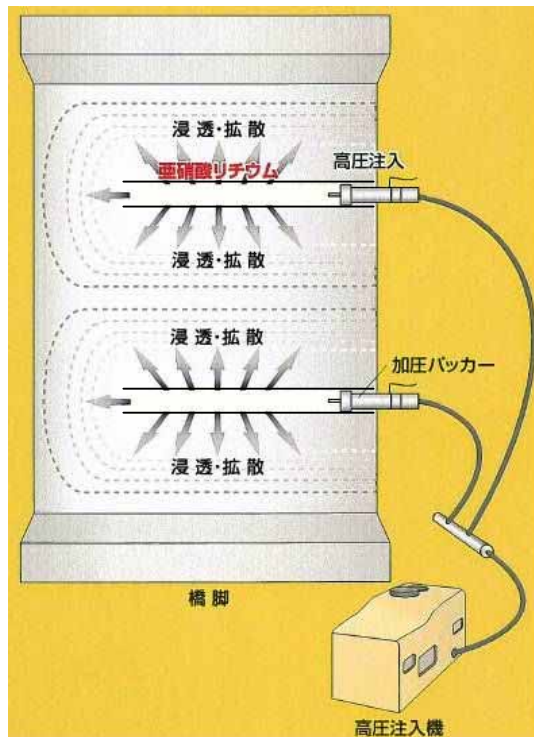


図 1-1 工法概要図



図 1-2 施工状況

1.2 研究の目的

ASR 対策としてリチウムイオンを活用することは、ASR 劣化したコンクリート構造物を補修する手段として新しいアプローチとなる。しかし、リチウムイオンによる ASR 抑制効果に関する既往の研究は、コンクリート練混ぜの段階でリチウム化合物を事前混入した実験的研究であることが多い。したがって、硬化したコンクリートにリチウム化合物を内部圧入する場合に適用するための検討が十分になされているとはいえない。例えば、リチウムイオン内部圧入工における亜硝酸リチウム設計圧入量は、コンクリート中のアルカリ量に応じて $[Li/Na]$ モル比 1.0 となる量として算定されることが多い。これは、既往の事前混入としての研究成果を基に設定されたものである。また、ある一定の亜硝酸リチウム量を加圧注入するのに要する時間はコンクリートの強度や劣化程度などによって影響を受けるため、一律に設計注入時間を精度よく推定することは容易ではない。リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズムに関しては前述のとおり複数の説が提案されており結論が出されていない。これは一般的な元素分析手法である EPMA (EDS) ではリチウムイオンが分析不能であることも一因であるとも考えられるが、適切な手段にてアルカリシリカゲルとリチウムイオンとの作用に関する検討を行う必要がある。リチウムイオン内部圧入工の施工に目を向けると、補修対象のコンクリート内部は決して一様ではなく、密実な箇所と粗な箇所があり、ASR による微細なひび割れも多数発生している。このような ASR 劣化コンクリートに水溶液状の亜硝酸リチウムを内部圧入した場合のリチウムイオンの分布状況について詳細に検討された事例は少ない。また、施工後の長期耐久性に関する知見の集積も必要である。

そこで本研究では、ASR 劣化したコンクリート構造物の補修工法としてリチウムイオン内部圧入工の技術を確立することを目的として、以下の項目について検討を行うこととした。

- ・ リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果
- ・ ASR を抑制するために必要となるリチウムイオン圧入量
- ・ リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズム
- ・ 内部圧入によるコンクリート中のリチウムイオン分布状況
- ・ コンクリート構造物の劣化程度に応じた圧入時間の算定
- ・ リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果とその持続性の検証

リチウムイオン内部圧入工の技術を確立することにより、ASR 劣化したコンクリート構造物の合理的な維持管理シナリオをデザインする上で極めて有効な選択肢のひとつを提供することができると思われる。

1.3 本論文の構成

本論文は、ASR 劣化したコンクリート構造物の補修工法としてリチウムイオン内部圧入工に着目し、リチウムイオンによる ASR 抑制効果に関する一連の研究をまとめたものである。

本論文は全 7 章で構成した。

第 1 章「序論」では、本研究の背景と目的を述べた。

第 2 章「ASR 対策の現状とリチウムイオンによる ASR 抑制に関する既往の研究」では、まず ASR による劣化メカニズム、ASR 補修対策の現状を整理し、次いでリチウムイオンによる ASR 抑制メカニズムおよびリチウムイオンを用いた ASR 対策に関する既往の研究について取りまとめた。

第 3 章「リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果」では、反応性骨材として安山岩を用いた ASR コンクリートに対してリチウムイオンを供試体打設時に事前混入した場合と、ASR 劣化が顕在化してひび割れが生じた段階で内部圧入した場合における ASR 抑制効果について実験的に検討した。その結果より、リチウムイオンの供給方法の相違が ASR 抑制効果に与える影響について考察し、リチウムイオン内部圧入工によって ASR を抑制するために必要となるリチウムイオン量を提案した。また、内部圧入工における削孔の影響および圧入時の注入圧力による影響についても併せて検討した。

第 4 章「内部圧入によりリチウムイオンを供給されたアルカリシリカゲル」では、まず通常のアルカリシリカゲルと、内部圧入によりリチウムイオンが供給された後のアルカリシリカゲルとの間に物理的形状の差異がみられるか否かを確認するために、偏光顕微鏡観察および SEM 観察を行った。次にそれらのアルカリシリカゲル中に含まれる各元素を面分析するために、EPMA および TOF-SIMS を用いて拡大元素マッピングを行った。特に、EPMA では検出できないリチウムイオンを分析するために TOF-SIMS による分析を試み、EPMA と TOF-SIMS の分析結果を総合的に評価する手法を提案した。また、この手法を用いてアルカリシリカゲルに含まれる元素構成比率を分析することによって、ASR 膨張を抑制するためのリチウムイオン含有率 (Li と Na のイオン置換率) について検討した。

第 5 章「内部圧入によるリチウムイオンの浸透」では、まず、内部圧入工によるコンクリート中の亜硝酸リチウムの浸透および分布状況について実験的に検討した。またそのときの亜硝酸イオンとリチウムイオンの浸透性の相違についても併せて検討した。次に、リチウムイオン内部圧入工を実施する場合のコンクリート中のリチウムイオンの浸透のしやすさに影響を与える事項について検討し、内部圧入に要する時間 (設計圧入時間) を推定するための算定式を提案した。

第 6 章「リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果の検証」では、リチウムイオン内部圧入工を施工した実構造物において、本工法による ASR 抑制効果が得られているか否かを定量的に検証する方法について提案した。また、施工後 4 年が経過した実構造物の追跡調査を実施し、経年に伴う ASR 再劣化およびその兆候とみなせるような変状の有無を確認し、リチウムイオンによる ASR 抑制効果の長期持続性について考察した。

第 7 章「結論」では、各章で得られた結果を総括し、ASR で劣化したコンクリート構造物の補修工法としてリチウムイオン内部圧入工を用いる場合の合理的な維持管理シナリオデザイン

について提案した。

本論文の構成をフローチャートとして図 1-3 に示す。

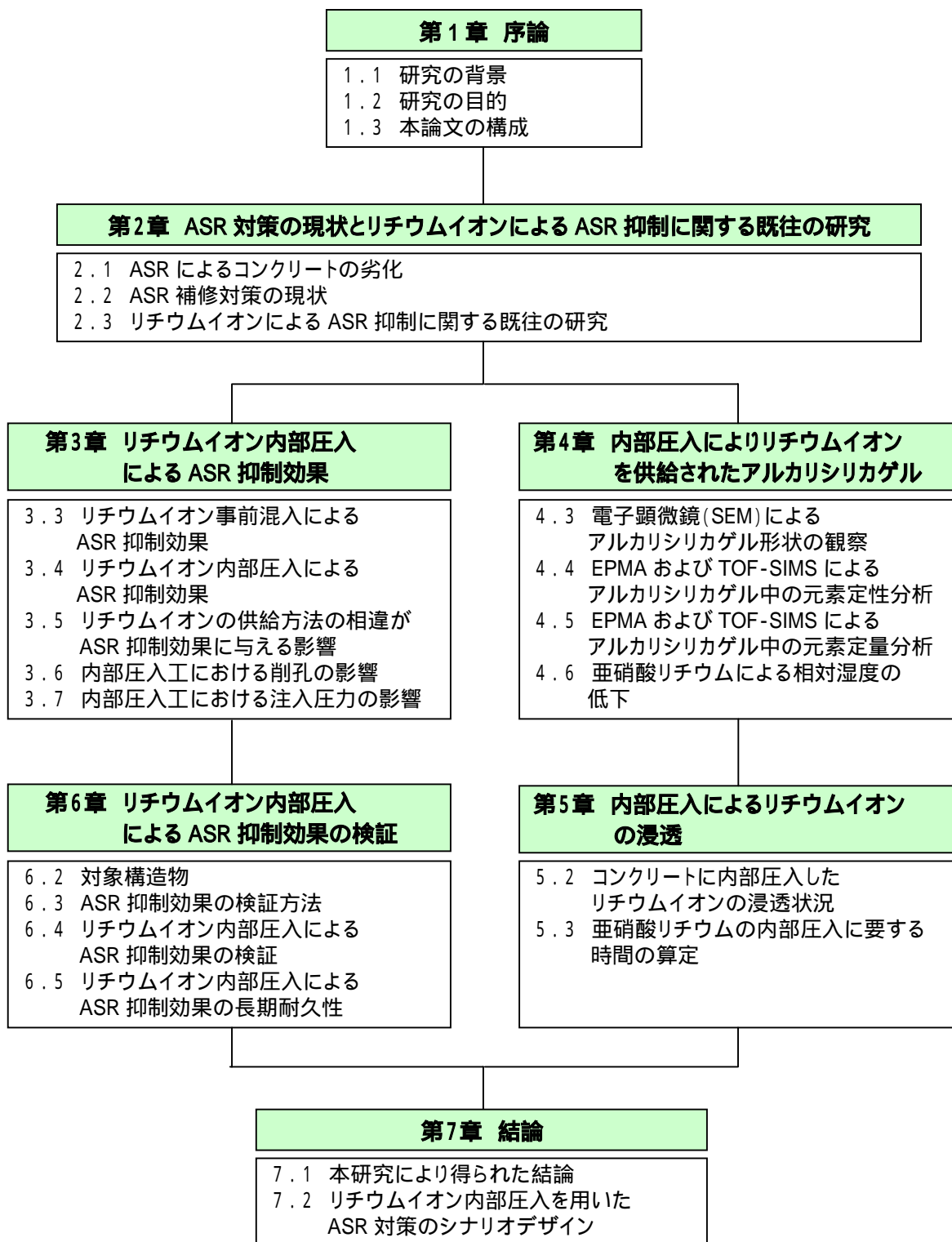


図 1-3 本論文の構成

【参考文献】

- 1) 例えば, : 新年号特別企画/コンクリート構造物の寿命をどう考えるか, コンクリート工学, Vol.22, No.1, 1984.1
- 2) Proc. 13th International Conference on AAR in Concrete, 2008.6
- 3) (財)土木技術センター: 建設省総合技術開発プロジェクト「コンクリートの耐久性向上技術の開発(土木構造物に関する研究成果)報告書」, 1989
- 4) (社)日本コンクリート工学協会: アルカリ骨材反応調査研究委員会報告書, 1989
- 5) 例えば, 山本剛士, 松本茂, 瀬川利明: ASR 橋脚の補強設計, 土木学会第 58 回年次学術講演会講演概要集, , pp.129-130, 2002
- 6) 例えば, 佐々木一則, 久利良夫, 荒木茂, 箕島弘二, 宮川豊章: 鉄筋曲げ加工部のひずみおよび残留応力の解析的研究, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文報告集, 第 8 巻, pp.215-220, 2008.10
- 7) 小林茂敏ほか: 高炉スラグ微粉末による ASR 抑制に関する共同研究報告書, 土木研究所資料第 2527 号, 1987.12
- 8) 桑原啓三ほか: フライアッシュによる ASR 抑制に関する共同研究報告書, 土木研究所資料第 2653 号, 1988.3
- 9) A Dunster, P.J.Nixon, H.Kawano: The effect of silica fume to reduce expansion due to ASR in concrete / 5th Intl. Conf. on Durability of Building Materials and Components / Brighton, UK, 1990.11
- 10) 羽淵貴士ほか: 塩分環境下におけるコンクリート構造物の ASR 損傷度の評価, コンクリート工学年次論文集, Vol.25, No.1, 2003.6
- 11) 鳥居和之: 骨材のアルカリ骨材反応性の品質保証, コンクリート工学, Vol.39, No.5, pp.68-71, 2001.5
- 12) 例えば, 関西道路研究会: 道路橋調査研究委員会新材料・新構造に関する研究小委員会コンクリート構造分科会報告書, ASR を起こしたコンクリート構造物への対応, 2007
- 13) M.D.A.Thomas, R.Hooper and D.B.Stokes, : Use of Lithium-Containing Compounds to Control Expansion in Concrete Due to Alkali-Silica Reaction, Proc. 11th International Conference on AAR in Concrete, pp.783-792, 2000
- 14) L.B.Mei, D.Lu, M.Deng and M.S.Tang, : Expansion of Siliceous Aggregate in LiOH Solution, 12th International Conference on AAR in Concrete, pp.399-406, 2004
- 15) C.L.Collins, J.H.Ideker, G.S.Willis and K.E.Kuritis: Examination of the Effects of LiOH, LiCl, and LiNO₃ on Alkali-Silica Reaction, Cement and Concrete Research, Vol.34, No.8, pp.1403-1425, 2004
- 16) 例えば, 斉藤満, 北川明雄, 桒場重正: 亜硝酸リチウムによるアルカリ骨材膨張の抑制効果, 材料, Vol.41, No.468, pp.1375-1381, 1992
- 17) 土木学会: コンクリートライブラリー124 アルカリ骨材対策小委員会報告書, 2005
- 18) 井上和久, 松里広昭, 綾田隆史: 塗布型防錆剤を用いた鉄筋コンクリートの防食工法に関する研究, 日本建築仕上学会学術講演会, pp.19-22, 1995

- 19) 金好・内田・狩野:大型コンクリート部材におけるリチウムの ASR 抑制効果に関する研究,
コンクリート工学年次論文集, Vol.23, No.1, pp.403-408, 2001

第2章 ASR 対策の現状とリチウムイオンによる ASR 抑制に関する既往の研究

2.1 ASR によるコンクリートの劣化

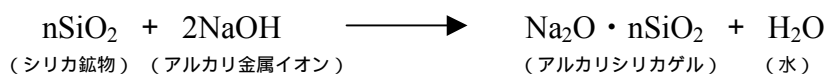
2.1.1 ASR 劣化メカニズム

コンクリートは本来、高いアルカリ性を有している。しかしアルカリ分を多く含んだセメントや海砂などの使用によりコンクリート中のアルカリ濃度が高まると、そのアルカリ分がコンクリートに使用された反応性骨材中のある種の反応成分と化学反応を起こし、反応生成物であるアルカリシリカゲルを生成する。アルカリシリカゲルは吸水、膨張する性質があり、コンクリートに有害な膨張やそれに起因するひび割れを発生させる。これらがアルカリ骨材反応と呼ばれる劣化である。

アルカリ骨材反応は、骨材中のシリカ成分とアルカリが反応するアルカリシリカ反応(以下、ASRと呼ぶ)と、ドロマイト質石灰石とアルカリが反応するアルカリ炭酸塩反応とに大別される¹⁾が、我が国で見られるアルカリ骨材反応は主にASRである、また近年では、これまでアルカリ炭酸塩反応とされてきた反応は、実際には石灰石中の隠微晶質石英に起因するASRに帰着する反応であるという説も提案されている²⁾。

ASR 劣化の進行過程は、第 1 ステージ「骨材中のシリカ鉱物 ($n\text{SiO}_2$) とコンクリート中のアルカリ金属との化学反応によってアルカリシリカゲル ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) が形成される過程」と、第 2 ステージ「アルカリシリカゲル ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) が細孔溶液を吸収して膨張する物理化学的な過程」に分離することができる。これを化学式で表すと図 2-1 のようになる。

【第 1 ステージ：アルカリシリカゲルの生成】



【第 2 ステージ：アルカリシリカゲルの膨張】

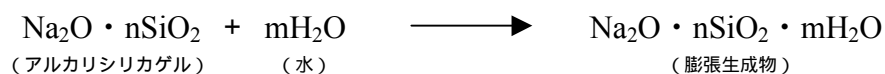


図 2-1 ASR 劣化の進行過程

ASRによるコンクリートの劣化メカニズムを模式的に表すと図2-2のようになる。反応性骨材の周囲に生成したアルカリシリカゲルは、水分の供給により膨張する。その膨張によってコンクリート内の組織に内部応力が発生し、反応性骨材周囲のセメントペーストや骨材そのものに割れが生じる。時間の経過に伴ってASRが進行すると、反応性骨材の周囲に発生した微細なひび割れが進展し、やがてコンクリート構造物の表面に巨視的なひび割れが発生する。

段階	概要図	内容
1		・反応性骨材が、高濃度のアルカリ溶液と接触。
	$n\text{SiO}_2$ と Na^+, K^+ (NaOH) が接触	
2		・ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+) が骨材中に浸透して非晶質の SiO_2 を溶解し、ある種の水ガラス ($\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}) \cdot n\text{SiO}_2$) を生成。
	$n\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 (\text{Sol.}) + \text{H}_2\text{O}$	
3		・生成した水ガラスは骨材表面に溶出する。ここで、カルシウムイオンと接触し水ガラスがゲル化する。 ・骨材内部での水ガラスの生成と表面でのゲル化を繰り返し、ゲル層 (アルカリシリカゲル) が形成。
	$(\text{Ca}^+ \text{存在下で}) \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 (\text{Sol.}) \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 (\text{Gel.})$	
4		・生成したゲル層 (アルカリシリカゲル) が水を吸収して膨張する。
	$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + m\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$	

図2-2 ASRの劣化メカニズム

セメント中のアルカリ性に寄与する主成分はカルシウムであるが、それ以外にもナトリウムやカリウムが僅かながら含まれている。通常、これらの含有量は Na_2O 、 K_2O の形で表され、セメント中の質量比率でアルカリ量として表される。一般にセメント中のアルカリ量という場合には、次式で示される等価アルカリ量（質量%）で示される。

$$[\text{等価アルカリ量}] = \text{Na}_2\text{O} + 0.658\text{K}_2\text{O}$$

最近製造されている普通ポルトランドセメントのアルカリ量は0.6%前後あるいはそれ以下であるが、以前はかなり高い時期があったようである³⁾。

Na_2O 、 K_2O はコンクリート中で水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの状態となり、細孔溶液のpHを上げる。高いpHの雰囲気では結晶状態の悪いシリカ成分は不安定となり、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムと反応してアルカリシリカゲルを生成する。

アルカリシリカゲルの生成は、全ての種類の骨材において発生するのではなく、ある種の不安定な鉱物（シリカ鉱物など）を含む反応性骨材が混入されている場合に発生する可能性がある。我が国で確認されている反応性骨材の主なものとして、火山岩が起源の骨材（安山岩、流紋岩など）や堆積岩が起源の骨材（チャート、砂岩、頁岩など）などが挙げられる⁴⁾。

ASR によるコンクリートの膨張過程は、図 2-3 に示すように 4 段階に区分して表現されている⁵⁾。図 2-3 中の“膨張状態 a(潜伏期)”では ASR そのものは進行するものの、膨張がまだ顕著に表れない時期で、コンクリートが持つ潜在的な膨張能力は最も大きい時期である。“膨張状態 b(進展期)”では ASR による膨張が顕著に表れ、膨張速度が最大を示す時期である。“膨張状態 (収束期)”では ASR そのものはほぼ収束に向かい、膨張速度が低下する。そのため残存膨張量も小さくなっている。“膨張状態 (終了期)”では ASR 膨張が収束しており、残存膨張量もほぼ 0 となる。

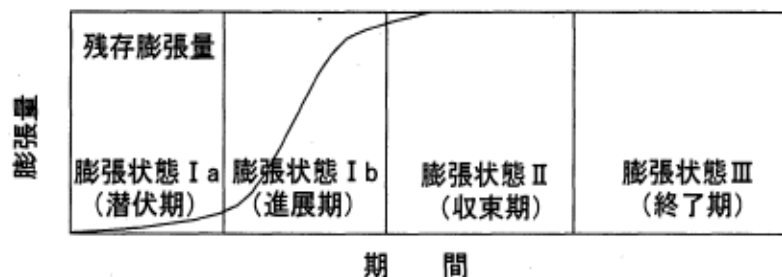


図 2-3 ASR によるコンクリートの膨張過程⁵⁾

図 2-3 に示す ASR によるコンクリートの膨張過程を踏まえ、ASR によるコンクリート構造物の劣化進行を潜伏期、進展期、加速期、劣化期の 4 段階の劣化過程として表すことができる。各劣化過程は以下のように定義されている⁶⁾。

潜伏期：ASR そのものは進行するもの膨張はまだ発生しない期間

進展期：水分とアルカリの供給下において膨張が継続的に進行し、ひび割れが発生する期間

加速期：ASR による膨張速度が最大を示し、ひび割れが大きく進展する期間

劣化期：ひび割れの幅および密度が増大し、部材としての一体性が損なわれ、耐荷力の低下が顕著な期間

ASR による劣化進行過程の概念図を図 2-4 に示す。ASR による構造物の劣化過程が潜伏期，進展期，加速期，劣化期のどの時期にあるのかを評価，判定する際，外観の変状は評価のための有力な情報となる。潜伏期ではアルカリシリカゲルが生成しているものの，膨張が生じていないため，外観上の変状はまだ見られない。進展期に入るとアルカリシリカゲルの膨張が進行し始め，それに伴ってひび割れやゲルの滲出も見られるようになる。加速期で膨張はピークを迎え，ひび割れの本数，幅，密度が進展する。劣化期になると膨張性自体は収束に向かうが，ひび割れが大きく進展し，鋼材の腐食および破断などが見られ，構造物の耐荷性能の大幅な低下が懸念される。

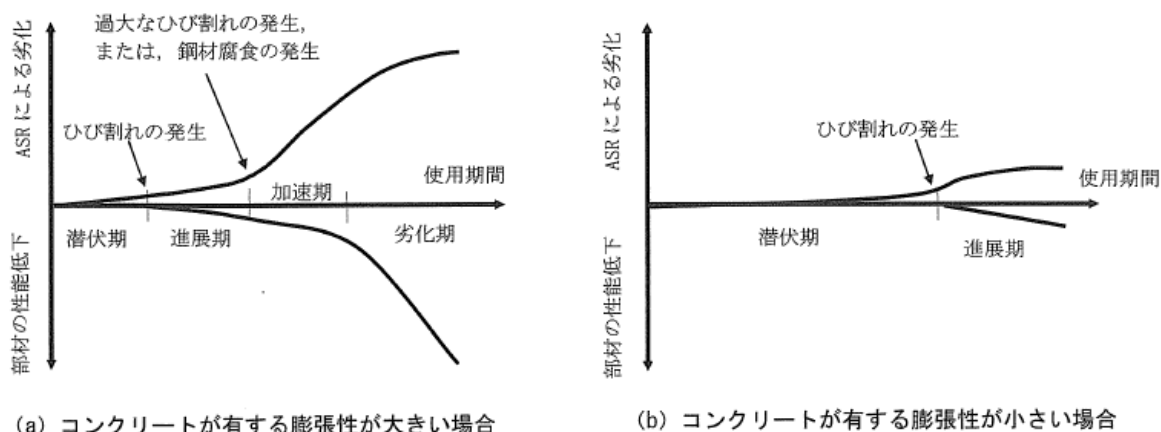


図 2-4 ASR による劣化進行過程の概念図⁶⁾

ここで，図 2-3 に示すコンクリートの膨張過程（膨張状態 a，膨張状態 b，膨張状態 c，膨張状態 d）と，構造物の劣化過程（潜伏期，進展期，加速期，劣化期）とは同一でないことに留意する必要がある。それは，コンクリートの膨張能力が小さい場合には，たとえ膨張過程の膨張状態 c や d に到っても，構造物の劣化につながらない場合があるためである。ASR により劣化した構造物を見てみると，コンクリートの絶対的な膨張量により構造物の状態，劣化の度合いが大きく異なることが多い。コンクリートの膨張量が小さければ，構造物の劣化としてはほとんど目立たない程度で終わることもあるのに対し，膨張量が大きければ，鉄筋破断をもたらすような顕著な劣化として表れることもある。コンクリートの膨張量そのものは図 2-3 に示す膨張過程をたどるものの，構造物は「潜伏期」，「進展期」，「加速期」，「劣化期」を必ずしもたどらないことがある。すなわち，一部の構造物では「進展期」あるいは「加速期」程度の劣化で終了してしまうこともあり得る。

2.1.2 ASR 劣化したコンクリート構造物

ASR によりコンクリート構造物に生じる変状は、ひび割れ、変位・変形、段差、変色、ゲルの滲出などの現象として表面化することが多い。その中でも ASR によるひび割れの発生状況は特に特徴的である。ASR によるひび割れは、コンクリート中の反応性骨材粒子内部、骨材周囲からの微細なひび割れの進展およびコンクリート表面での比較的大きなひび割れの発生に特徴づけることができる。この際に、コンクリート表面に生じるひび割れは一様ではなく、構造形式や鋼材配置などによる拘束条件や局所的な環境条件（温度、湿度、日射など）の影響を大きく受けたものとなる。そのため、同一の構造物においても部位や位置によって ASR の劣化程度やひび割れ発生状況が大きく異なることもある。以下に ASR による変状の事例を示す。

(1) ひび割れ

無筋または鉄筋量の少ないコンクリート構造物では、網の目状または亀甲状のひび割れが見られることが多い。図 2-5 は、重力式擁壁に見られる亀甲状ひび割れの事例である。また、橋台などでは、図 2-6 に示すように水平方向のひび割れが卓越して現れることが多い。



図 2-5 亀甲状のひび割れ



図 2-6 水平方向に卓越したひび割れ

軸方向鉄筋や PC 鋼材などによって ASR 膨張が拘束されている構造物では、その変形拘束効果により軸方向鉄筋や PC 鋼材に平行なひび割れが見られることが多い。図 2-7 は PC 桁の下フランジ下面に発生した橋軸方向のひび割れの事例であり、PC 鋼材による橋軸方向の大きな拘束力により PC 鋼材に平行にひび割れが発生していることがわかる。



図 2-7 PC 鋼材に沿ったひび割れ



図 2-8 地覆のひび割れ

図 2-8 は地覆表面に発生した橋軸方向のひび割れの事例である。地覆や壁天端などでは部材の長手方向に卓越したひび割れが見られることが多い。地覆はコンクリート打設直後に乾燥収縮ひび割れが発生しやすい部位であるが、図 2-8 の ASR によるひび割れの方向は乾燥収縮で発生するひび割れと直交する方向であることがわかる。

(2) ゲルの滲出、変色

ASR によって劣化したコンクリートのひび割れには白色のゲルが滲出していることがある。また、ASR が進行するとコンクリートの表面が茶褐色またはピンク色に変色することがある。図 2-9、図 2-10 はそれぞれ橋脚と擁壁に見られる白色ゲルの滲出と変色状況の事例を示す。



図 2-9 ゲル滲出と変色(橋脚)



図 2-10 ゲル滲出と変色(擁壁)

(3) 変位、変形

コンクリートの膨張によるコンクリート構造物の局所的な移動の差異により変位・変形を生じることがある。図 2-11 は目地材をはさむ両側の擁壁コンクリートが膨張した結果、目地材が圧迫されてはみ出した事例である。図 2-12 は擁壁の上部パネルと下部パネルの膨張量が異なったため、上部と下部の間にズレが生じた事例である。ひび割れ状況も上部パネルのほうが密であることから、上部パネルのほうが日射などの影響により ASR の膨張が大きかったことに起因すると思われる。



写真 2-11 目地材のはみ出し



写真 2-12 擁壁のズレ

(4) コンクリートの圧縮強度、静弾性係数の低下

ASR により劣化したコンクリートは、圧縮強度や静弾性係数の低下が見られることが多い。特に、圧縮強度と比較して静弾性係数の低下がより鋭敏に現れることが知られている。また、鉄筋とコンクリートとの付着力の低下も懸念される。図 2-13 は ASR による劣化が確認された構造物（竣工後 20 年～30 年程度）から採取したコンクリートコアにより圧縮強度と静弾性係数を測定した事例である⁷⁾。調査対象コンクリート構造物の設計基準強度は 21N/mm^2 と 24N/mm^2 である。圧縮強度試験の結果、全体の約 1/3 の実測値が設計基準強度を下回っており、低下が最も著しい試験体では設計基準強度の 70% 程度に低下していた。それに対し、静弾性係数試験の結果ではほぼ全ての実測値においてコンクリート標準示方書に示される静弾性係数の基準値を下回っており、低下が最も著しい試験体では基準値の 20% 程度にまで低下していたことがわかる。

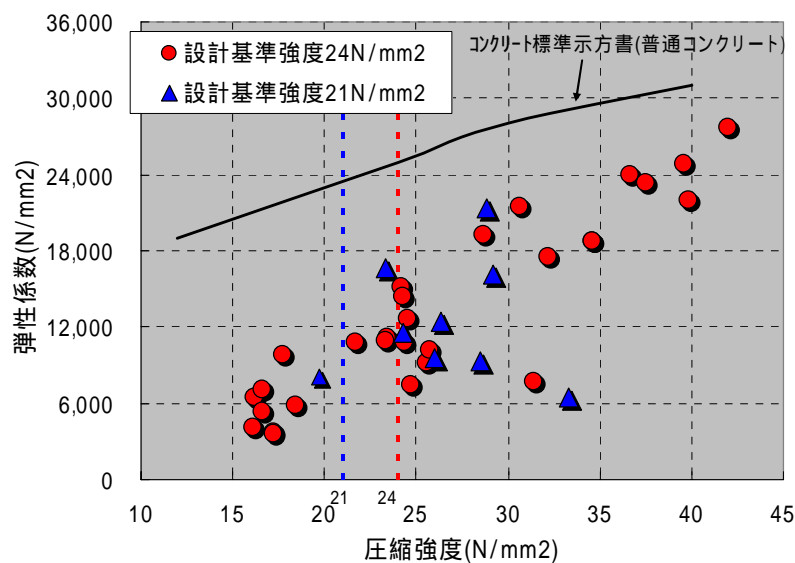


図2-13 コンクリート強度の低下の例⁷⁾

(5) 鉄筋破断

近年、ASR によるコンクリートの膨張によって、コンクリート構造物中の鉄筋の曲げ加工部や圧接部での鉄筋破断事例が複数報告されている。鉄筋破断が確認されているのは大部分が橋梁構造物であり、その多くは橋脚のはり部やフーチングなどである。図 2-14 は鉄筋破断が確認された橋脚梁部に見られたひび割れの状況を示す。コンクリート内部の鉄筋が破断している場合、コンクリート表面には幅 1mm を超える連続したひび割れが見られることが多い。図 2-15 は実際に鉄筋曲げ加工部が破断している状況を示す。鉄筋破断のメカニズムに関する研究も進められており、曲げ加工部の加工硬化による脆化、ひずみ時効による脆化の進行、水素脆化による割れ、ASR 膨張による鉄筋の曲げ戻し力などの作用が影響を与えているとの報告がなされている⁸⁾。ASR による鉄筋破断を生じやすい構造部位としては、橋脚の梁部が挙げられる。この部位は一般的に降雨や日射の影響を受けやすく、局部的に膨張が大きくなり過大なひび割れを生じやすいといった特徴がある。



図 2-14 鉄筋破断した構造物のひび割れ⁹⁾



図 2-15 鉄筋破断状況

(6) その他の一般的特徴

一般に、土木構造物の橋台、橋脚、擁壁などは、部材断面積に対する拘束鉄筋の量が少なく、屋外環境に曝されることが多いため、ASR による劣化を生じやすいといえる。また、同一のコンクリートが使われた構造物でも、降雨や土中水の影響を常時受ける部位（はり端部、下部工天端、フーチングなど）では大きな劣化が発生しやすいといえる。図 2-16、図 2-17 は、共に橋脚梁端部に発生したひび割れの状況を示す。図 2-16 の橋脚は梁側面と底面に表面被覆工がなされておらず、その位置にひび割れやゲル滲出が顕著に見られる。それに対し、図 2-17 は同様の構造物で梁全体に表面被覆工による補修がなされているものの、再び同様の変状が生じていることがわかる。橋脚の梁端部は、一般的に上部工の伸縮継手位置からの水分供給や降雨、日射などの影響が重なるため、ASR による変状が顕在化しやすい部位といえる。



図 2-16 梁端部のひび割れ(被覆なし)



図 2-17 梁端部のひび割れ(被覆あり)

コンクリート桁のような上部工を例にとると、ASR によるひび割れは下部工より幅が狭く、外部環境の影響を受けやすい耳桁の劣化が内部の桁よりも顕著になる傾向がある。海水や凍結防止剤の影響を受ける構造物では、塩化ナトリウムの供給により ASR が促進されるとともに、塩害による鋼材腐食をともなう複合劣化が進行する場合がある。

2.1.3 ASR劣化を起こした構造物の実態

我が国において ASR を生じさせる反応性骨材として確認されているのは、火山岩が起源の骨材（安山岩、流紋岩など）や堆積岩が起源の岩石（チャート、砂岩、頁岩など）がある。これらの岩石中には無定形または不安定なシリカ鉱物（クリストバライト、トリジマイト、オパールなど）に代表されるような反応性鉱物が様々な量および形態で含有されている¹⁰⁾。

図 2-18 は、「建設省総合技術開発プロジェクト コンクリートの耐久性向上技術の開発（平成元年 5 月）」¹¹⁾に示された反応性のある骨材の分布状況である。この図より、反応性骨材は全国的に分布していることがわかる。

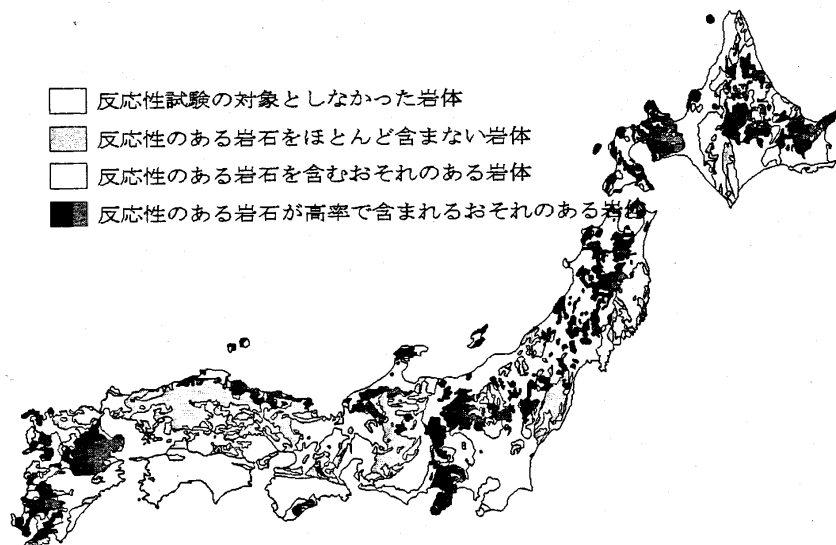


図 2-18 反応性のある骨材の分布状況¹¹⁾

2003 年、全国の直轄道路、関係公団が管理する橋梁における ASR 劣化状況を把握するための一斉調査が実施され、2004 年 9 月に公表されている¹²⁾。図 2-19 は各地方整備局が管理する道路橋に占める ASR 劣化の発生割合を示すものである。この図より、ASR により劣化した構造物は全国的に分布していることがわかる。この調査では、北海道と東北で報告事例がなかったが、図 2-18 に示すとおり、これらの地域でも反応性骨材はかなり産出されており、劣化構造物が皆無とは考えにくい。また、この調査では擁壁などの道路橋以外の構造物や、各自治体が管理するコンクリート構造物などの情報が含まれていないことも考慮すると、ASR により劣化したコンクリート構造物は、全国各地に広く分布しており、その数はかなり多数となることが推測される。

これまで、一般的に国内において ASR によるコンクリート構造物の変状事例が多く報告されている地域として、関西、中国、四国、九州、中部、北陸などの地域が挙げられることが多かったが、骨材の産出地域と最新の全国調査の結果をみると、ASR による劣化は全国的に存在すると認識しておくべきである。

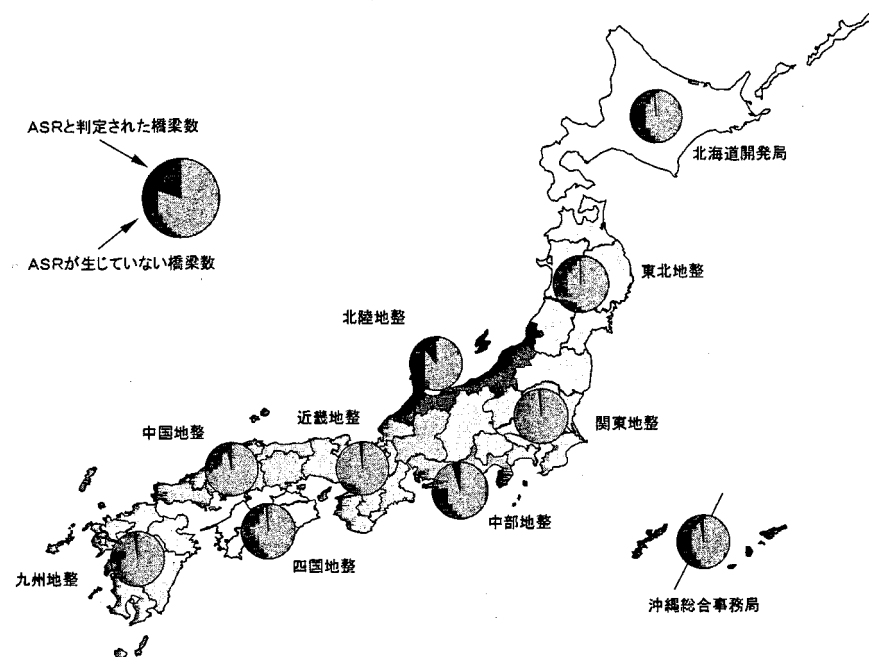


図 2-19 各地方整備局の ASR 劣化発生割合 ¹²⁾

ASR の問題は、良質な川砂、川砂利が枯渇し、砕砂、砕石が使われ始めた 1970 年代以降に顕在化してきた。現在、ASR 劣化構造物として早急な対策が必要となっている構造物の多くは、1960 年代から 1980 年代にかけて建設された構造物であることが多く、建設後 25 年から 45 年程度経過しているものがほとんどである。我が国での ASR に対する対策は、昭和 61 年に建設省（当時）から出された通達「コンクリート中の塩化物総量規制及びアルカリ骨材反応暫定対策について」¹³⁾、平成元年に建設省（当時）から出された通達「アルカリ骨材反応抑制対策について」¹⁴⁾および平成元年に制定された JIS A 5308-1989「レディーミクストコンクリート」¹⁵⁾などにより、アルカリ骨材反応に関する骨材の試験方法および判断基準、ならびにアルカリ骨材反応抑制対策の方法が示されたため、それ以降に建設された構造物には ASR による変状は少なくなっている。

2.2 ASR 補修対策の現状

2.2.1 ASR 劣化の特徴

ASR により劣化した構造物の性能低下を定量的に評価し、以後の劣化進行を予測することは、性能照査型設計体系における性能評価手法として理想であるが、前述したようにコンクリートの膨張過程と構造物の劣化過程が必ずしも一致しないといった問題もあり、現状では必ずしも定量的な評価手法が確立していない状況にある。仮に、構造条件や使用材料、供用年数が同じであっても、温度、湿度、日射、雨掛かり、地下水などの劣化外力が異なれば構造物の劣化の度合いは様でなくなる。また、同じ膨張ポテンシャルを有しているコンクリートであっても、拘束する鉄筋の量やプレストレスの有無などによって構造物の性能に与える影響の度合いは異なったものとなる。

図2-20はASRにより劣化した類似構造物群のひび割れ幅を継続調査した結果の例¹⁶⁾である。この図より、類似の構造物で同一地域内にある構造物でも、構造物によって劣化進行の度合いに大きな差が見られることがわかる。同一地域内の類似構造物といえども、それぞれの構造物の立地条件や環境条件は少しずつ異なるため、たとえ隣り合った構造物であっても日射や雨掛かりなどの条件が僅かに異なるだけで、ASRの進行状況に大きな差が生じるものと考えられる。これらより、個別の構造物での劣化進行を予測することが容易でないことがうかがえる。

したがって、現実的には構造物の劣化過程（潜伏期、進展期、加速期、劣化期）を外観変状によりグレーディングし、以後の劣化進行予測は外観変状やひび割れ進展状況、コンクリート物性値などの変化の履歴、コアの膨張量試験結果などに基づいて検討する手法をとることが一般的である。また、現時点では精度よい評価手法が確立されていないことを考慮し、適切なモニタリング手法を用いて構造物を継続的に監視することも極めて重要な手段である。

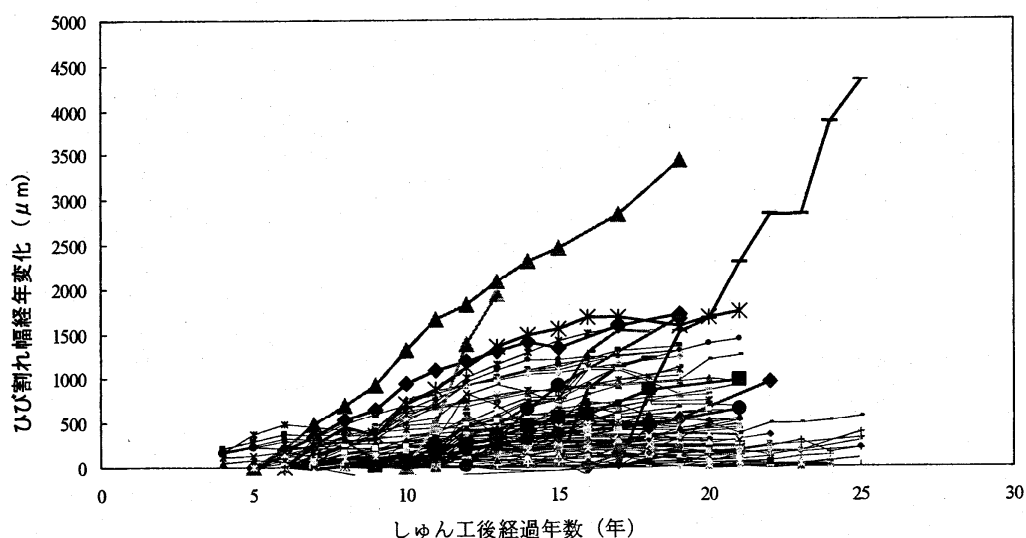


図 2-20 類似構造物群におけるひび割れ幅の経年変化の例¹⁶⁾

2.2.2 ASR 補修工法

ASR 劣化したコンクリート構造物の補修工法として，土木学会の「アルカリ骨材反応対策小委員会報告書（平成 17 年 8 月）」⁹⁾では図 2-21 に示すような分類がなされている．ここでは補修工法に期待する効果として，「ASR の膨張を抑制」，「劣化部の除去」，「はく落防止」，「膨張拘束」の 4 項目とされている．このうち，ASR 対策として基本的な「ASR の膨張を抑制」をさらに分類すると，(1)水分の供給抑制，(2)内部水分逸散促進，および(3)ゲルの非膨張化に分けられる．

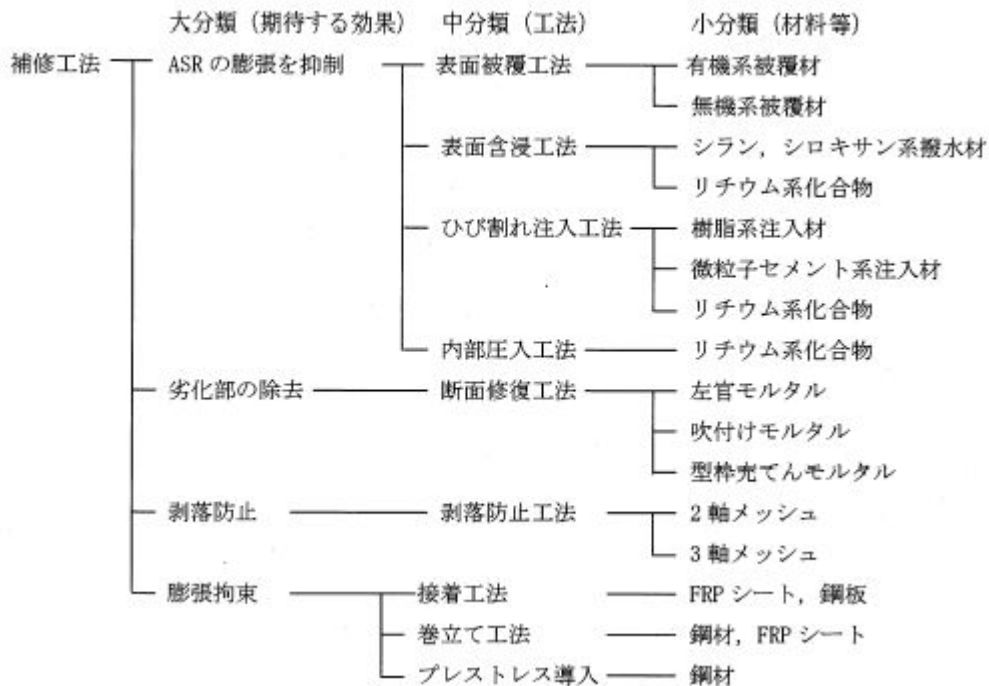


図 2-21 ASR 補修工法の分類の例⁸⁾

(1) 水分の供給抑制

ASR によるコンクリートの膨張は，反応性骨材の周囲に生成したアルカリシリカゲルの吸水膨張によって進行する．したがって，外部からの水分供給を抑制，遮断することによって ASR の膨張を抑制することができる．水分供給抑制，遮断を目的とした対策工として，表面被覆工，ひび割れ補修工などが挙げられる．

表面被覆工は，構造物の表面に単層または複層の塗膜を形成し，構造物の外部から水分が浸入することを防ぐことによって，ASR の進行を抑制するものである．したがって表面被覆材には高い遮水性，ひび割れ追従性，コンクリートとの付着性などが要求される．表面被覆工は，構造物の劣化過程が進展期，加速期にあってアルカリシリカゲルの吸水膨張反応が活発な段階で適用されることが多く，施工実績も豊富である．ただし，適用する構造物の残存膨張量が大きい場合，被覆材の伸び能力が対策後の ASR 膨張進行に追従できず，定期的に再補修を繰り返すような維持管理が必要となることもある．例えば，橋台や擁壁など，構造物の背面が土砂に接している場合には，その面からの水分が構造物内に浸入する．また，橋脚天端において，支

承やアンカーバー，上部工などが障害となり，天端面の塗装作業を十分に行うことができない場合などでは，橋梁上部工の伸縮装置部などから流下する水分の浸入を完全に防ぐことはできない．このような条件下において，水分浸入を完全に遮断できなかったために再劣化している事例も少なくないことから，十分な補修効果が得られる見込みのある場合にのみ表面被覆工を適用すべきとの考え方も示されている¹⁷⁾．図 2-22 に表面被覆工の施工状況を示す．

ひび割れ注入工は，ASR によりコンクリート表面に発生したひび割れに対し，樹脂系または無機系の材料を注入し，防水性を向上させるものであり，構造物にひび割れが発生している進展期，加速期，劣化期の各段階で広く適用される．ひび割れからの水分供給を抑制することにより，ASR の進行を抑制すると同時に，鉄筋腐食を抑制する効果も期待している．したがって，ひび割れ注入材には，ひび割れ部への注入性，寸法安定性，コンクリートとの付着性，ひび割れ追従性などが要求されることが多い．ASR により劣化した構造物の対策工として，ひび割れ注入工が単独で適用されることは少なく，表面被覆工などの他工法と併用されるのが一般的である．図 2-23 にひび割れ注入工の施工状況を示す．



図 2-22 表面被覆工施工状況



図 2-23 ひび割れ注入工施工状況

(2) 内部水分逸散促進

先に述べたとおり，コンクリート内部に存在する水分の量によっては，外部からの水分を抑制しても ASR 膨張の進行を完全に停止できないことがある．そこで，外部からの水分を抑制すると同時に，コンクリート内部の水分を逸散させることを目的とした，撥水系表面含浸工や撥水性を有する表面被覆工などが適用されることが多くなってきている．

撥水系表面含浸工は，含浸材をコンクリート表面に塗布することで表面から内部に成分が浸透し，主としてコンクリート表層部に撥水層を形成するものである．その結果，外部からの水分浸入を抑制する一方で内部からの水分逸散は妨げないため，コンクリートの含水率を低下させる効果が期待できる．したがって撥水系表面含浸材には透水・吸水阻止性，内部から外部への水蒸気透過性などが要求される．撥水系表面含浸工は表面被覆工と同様に，構造物の劣化過程が潜伏期，進展期，加速期の段階で適用されることが多い．撥水系表面含浸工に関する研究も多くなされており¹⁸⁾，その効果も改善されてきているものの，補修後の維持管理(追跡点検，モニタリング，再補修など) は重要であるといえる．図 2-24 に表面含浸工の施工状況を示す．



図 2-24 表面含浸工施工状況

(3) ゲルの非膨張化

近年，ASR の抑制手法としてリチウムイオンをコンクリート中に供給する工法が提案されている^{19), 20)}．ASR により反応性骨材の周囲に生成したアルカリシリカゲルの吸水膨張は，リチウムイオンの供給により抑制することができる．リチウムイオンはアルカリシリカゲル中のナトリウムやカリウムと置換して，吸水膨張性を示さないリチウムシリケートを生成することにより，ゲルを非膨張化するという説が提案されている．国内では使用するリチウム系化合物として亜硝酸リチウムが用いられている．亜硝酸リチウムの供給方法としては，内部圧入工法，表面塗布含浸工などが挙げられるが，コンクリート中へのリチウムイオンの供給速度や供給量などの点で内部圧入工法のほうが信頼性は高いリチウムイオン内部圧入工法は，ゲルの膨張性を消失させる工法であるため，構造物の劣化過程が進展期，加速期にあり，アルカリシリカゲルの吸水膨張反応が活発な段階で適用されることが多い．リチウムイオンによって一旦ゲルが非膨張化されると，以後，構造物に水分が供給されてもゲルの膨張は生じないため，ひび割れの進展などの再劣化は発生しにくいと考えられる．図 2-25 にリチウムイオン内部圧入工の施工状況を示す．



図 2-25 リチウムイオン内部圧入工施工状況

2.3 リチウムイオンによる ASR 抑制対策に関する既往の研究

2.3.1 リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズム

リチウムは周期表の 1 族 (IA グループ) に見られる原子番号 3 のアルカリ金属である。リチウムは軟らかい銀白色の金属で、密度が水の約半分 (0.53g/cm^3) と最も密度の小さい金属である。リチウムは外殻の電子 (原子価 +1) を放出しやすい性質を持っており、非常に反応性の高い金属である。

リチウムを含有する鉱物資源としてリシア輝石、ペタル石、アンブリゴ石、リシア雲母などがあり、これらの鉱物の中ではリシア輝石が最も一般的なりチウム鉱石である。しかし、リシア輝石からリチウムを取り出すためにはエネルギー集約的な過程 (約 1100 °C に加熱) が必要であるため、近年では多くのリチウム生産会社が地下鹹水 (かんすい) を利用するようになってきている²¹⁾。鹹水を蒸発させることによりリチウムを取り出すことができ、この過程は鉱石からリチウムを取り出すよりもはるかに低コストである。今日ではリチウムは主にチリやアルゼンチンといった北米・南米で見られる鹹水鉱床から得られている。

炭酸リチウムは鹹水や鉱床から生成される最も基本的なりチウム化合物であり、多くの場合他のリチウム化合物を加工する際の原料となる。炭酸リチウムの他に一般に生産されているリチウム化合物としては、硝酸リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウム、硫酸リチウムなどがある。また日本国内の技術として、亜硝酸リチウムが生産されている。

リチウムイオンに ASR 膨張抑制効果があることは数多くの実証的論文により確認されているが、その抑制メカニズムに関しては不明な点が残されている。現在、リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズムとしては以下のような説が提案されている。

- (1) リチウムが ASR 反応生成物の成分と置換し、膨張性の生成物を減少させる。
- (2) リチウムがシリカの溶解を減少させる。
- (3) リチウムがシリカやケイ酸塩の再重合を抑制する。
- (4) リチウムがコロイド性 ASR ゲル粒子間の反発力を減少させる。

以下にこれらの説に関する研究概要を示す。

(1) 非膨張性物質の形成

リチウムの存在下ではアルカリシリカ反応の過程で低膨張性、あるいは非膨張性の物質が生成されると提案している研究者がいる。Stark²²⁾は十分な濃度のリチウムがあれば、アルカリシリカ反応の過程で、ほとんど膨張しないあるいは全く膨張しないケイ酸塩が生成されると報告している。その研究において、膨張を抑制するために必要なリチウムの最小量が存在したため、Stark は生成物が非膨張性になるためのリチウムの最小割合があるのだらうと推察している。同様に、Diamond ら²³⁾もナトリウムやカリウムに対するリチウムの割合が増加するにつれてモルタルバーの膨張量が減少したと報告しており、Stark の研究を支持している。

Lawrence ら²⁴⁾は、リチウムの存在下では、ケイ酸リチウムが形成され、この生成物はリチウムがない条件下における ASR 生成物に比べて難溶性で安定していると提案している。そして、この安定性のために LiOH とシリカの化合物の不溶性の層を生成物の表面に形成し、他のアルカリから保護していると述べている。

坂口ら²⁵⁾は、モルタルバーの中ではナトリウム シリカ反応やカリウム シリカ反応に比べてリチウム シリカ反応の方が生じやすいと考察している。この理論によると、ナトリウムやカリウムといったかなり高い濃度のアルカリを成分とする膨張性の生成物よりもリチウムを成分とする非膨張性の生成物の方が形成されやすいと考えられる。

Mei ら²⁶⁾は、LiOH、KOH、NaOH 水溶液中のシリカ分子の反応により形成される ASR 反応生成物の特性について研究を行っている。その結果、湿度 25~100%で暴露したところ、反応生成物の吸水特性は KOH > NaOH > LiOH の順に減少したと報告している。また、反応性シリカや二次的な反応生成物の周囲の反応リムはどちらのケースでも確認されたが、LiOH がある時には結晶構造を有するリチウムケイ酸塩が形成されていたと報告している。Mei らは、これは、 Li^+ の電荷密度が K^+ よりも高いために、 Li-Si の結合力が K-Si の結合力よりも強くなり、その結果反応性シリカの周囲に非膨張性のリチウムケイ酸塩 (L-S-H) が形成され、 K^+ との反応から保護するのであろうと推察している。

Thomas ら²⁷⁾は、LiOH ($\text{Li}/(\text{Na} + \text{K}) = 0.74$) 添加の有無および反応性骨材の有無を要因として作製したモルタルから抽出した細孔溶液の分析を行っている。この結果、LiOH 添加の有無によらず反応性骨材を用いた場合には、細孔溶液中の OH^- 、 Na^+ 、 K^+ 濃度が経時的に減少していることから、LiOH を添加した場合でも ASR ゲルは生成するが、これに Li^+ が作用することで非膨張性のものに変化する可能性が高いとしている。

Mo ら²⁸⁾は、LiOH を添加したモルタル中の反応性骨材周辺の SEM 観察結果として、結晶質の生成物質を示している。 Li^+ の添加によってこのような非膨張性の物質が生成したものと推定している。

Collins ら²⁹⁾は、アルカリシリカゲルに Li/Na モル比を変化させたりチウム化合物を添加して作製したスラリーを分析した結果、 LiCl および LiNO_3 を添加した場合には、シリカの溶解を抑制する傾向を示したが、LiOH を添加した場合には、シリカの溶解を促進したことを報告している。これより、 Li^+ は ASR ゲルの生成量を抑制したのではなく、非膨張性のゲルを生成しているものと推定している。

段階	概念図	内容
4'		<p>・アルカリシリカゲル$[\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2]$は、$\text{Li}^+$が介在することによって、リチウムモノシリケート$[\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2]$あるいはリチウムジシリケート$[\text{LiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2]$に置換される。</p> <p>・リチウムモノシリケートあるいはリチウムジシリケートは水に対する溶解性、吸湿性をもたないため、以後の膨張反応が収束する。</p>
	$(\text{Li}^+ \text{存在下}) \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \longrightarrow \text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$	

図 2-26 リチウムイオンによるゲルの非膨張化のメカニズム

リチウムイオンの存在下でアルカリシリカゲルが非膨張化される反応機構は図 2-26 のように模式的に表すことができる。これは図 2-2 で示した ASR の反応機構のうち、第 3 段階から第 4 段階のゲルが膨張するに至る過程をリチウムイオンが阻止（図 2-26 中の第 4 段階）していると考ええるものである。

(2) シリカ溶解の抑制

Lawrence ら³⁰⁾と Vivian は様々な水酸化アルカリがシリカの溶解度に与える影響についての研究を行い、溶解度は $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$ の順に減少すると報告している。

Wijnen ら³¹⁾は、シリカの溶解度は同様の順に減少することを確認しており、ケイ酸塩表面周辺の溶液中のアルカリ金属イオン水和物のイオン半径が増加するにつれてシリカの溶解度が減少すると提案している。リチウム、ナトリウム、カリウムで考えると、リチウム水和物のイオン半径がナトリウムやカリウムの水和物のイオン半径よりも大きく、リチウムが存在するとシリカの溶解する速度が遅くなる。

Chatterji ら³²⁾は、水和物のイオン半径の大きさは ASR において起こる化学反応の程度を決定する上で重要であるとしており、 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ の順に化学反応の程度が小さくなるという研究結果を支持している。

これらの結果は、リチウムがシリカの溶解性を減少させ、生成物の形成と膨張を抑制するということを提案しているものである。坂口ら²⁴⁾が提案しているようにリチウムとシリカあるいは ASR ゲルとの作用がナトリウムやカリウムよりも優先的に起こるのであれば、シリカ近傍の局所的なリチウム濃度がシリカの溶解速度を減少させ、事実上膨張性ゲルの形成を抑制すると考えられる。

Qi ら³³⁾は、リチウム化合物は異なる構造の反応生成物になることでシリカの溶解を減少させていると考えており、反応性骨材の表面にリチウムケイ酸塩の層が形成し、それによって次に起こる溶解を減少させると報告している。

(3) シリカ再重合の抑制

顕微鏡観察や要素解析、表面化学の原理に基づいて、Kurtis ら³⁴⁾はシリカの溶解速度の減少に加え、リチウムが溶解したシリカが再重合してゲルになるのを制限し、膨張を抑制するものと推察している。また、同じく Kurtis ら³⁵⁾はリチウムが存在している時と存在していない時のモデル細孔溶液中のシリカの反応を調べるために X 線分析を行い、リチウムが存在する場合よりも存在しない場合の方がより多くのゲルが生成することを確認している。

坂口ら²⁵⁾の研究で示されているように、 Na^+ や K^+ の作用よりも Li^+ の作用の方が優先するのであれば、ゲルの再重合を防ぐためのメカニズムが存在すると考えられる。

(4) 生成物間の反発力の抑制

Prezzi ら^{36), 37)}は、ASR ゲルの膨張について、電気二重層理論(EDL)を用いて説明できるとしており、リチウム化合物を含む化学的混和剤が膨張を抑制するメカニズムを説明するために EDL 理論を拡張して検討している。これらによると、ASR ゲルは負に帯電した粒子が結合した

コロイドとして働いていると考えられる。ゲルの膨張はコロイド粒子間の二重層の反発によって生じると考えられている。EDL 理論を用いた場合、ゲルの膨張を決定する上で、コロイド中の陽イオンの価数と水和半径が重要な要素となる。EDL 理論に従うと、ASR ゲル中に電子価の大きい陽イオンが高濃度に存在する場合にはほとんど膨張しないと予測される。つまり、 Al^{3+} などの 3 価の陽イオンや、 Ca^{2+} などの 2 価の陽イオンの割合が Na^+ 、 K^+ 、 Li^+ などの 1 価の陽イオンの割合に比べて相対的に大きいと、ゲルの膨張性が低下することになる。Prezzi らが行った一連のモルタルバー試験では、EDL 理論から陽イオンの価数により予測される結果と合致する結果が得られている。これらの試験の結果では、膨張は $\text{Al}^{3+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$ の順に大きくなっている。

しかし、EDL 理論による予測では、イオンの水和半径も膨張に影響を与えることを認識しておく必要がある。前に述べたように、リチウムイオンの水和半径は、ナトリウムやカリウムよりも大きい。したがって、EDL 理論に従うと、リチウムイオンは他の陽イオンよりも大きな膨張を生じることになり、一般に明らかとなっている膨張を抑制する働きはないことになる。したがって、リチウム化合物を用いることにより膨張を抑制できることを説明するためには、新たなメカニズムを考える必要がある。

このように、リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズムについては未だ諸説が提案されている状況であり、解明されるには至っていない。これまでに述べた(1)から(4)の各説どれも実験的根拠に基づくものであるため、いずれかが正解というわけではなく、提案されている複数のメカニズムが同時に作用している可能性も考えられる。もしそうであれば、何が主たる抑制メカニズムであるかという観点から考える必要がある。リチウムイオンによる主たる ASR 抑制メカニズムを解明することにより、ASR 抑制に寄与するリチウム化合物の種類や添加量、その抑制効果の持続性などを考察する材料が得られると考えられる。

本論で実施しているリチウムイオン内部圧入に関する実験や観察において、その基本となるリチウムイオンによる主たる ASR 抑制メカニズムは、(1)の非膨張性物質の生成、すなわちゲルの非膨張化であると仮定している。その理由は、ASR 劣化した（アルカリシリカゲルが十分生成した）コンクリートにリチウムイオンを事後供給する場合でも、この説によれば以後の膨張抑制メカニズムを説明することができるからである。(2)シリカ溶解の抑制、(3)シリカ再重合の抑制、(4)生成物間の反発力の抑制などの諸説は、リチウムイオンを事前混入することで ASR が進行することを抑制するメカニズムは説明することができる。しかし、既に ASR が進行したコンクリート構造物にリチウムイオンを事後供給したときの ASR 抑制メカニズムをそれらの説単独では十分に説明することができない。

2.3.2 リチウムイオン事前混入による ASR 抑制

リチウム化合物をコンクリートまたはモルタルの練混ぜ段階で混和剤として事前混入した場合における ASR 抑制に関しては、多くの研究機関により研究が行われている。

リチウム化合物が ASR の抑制に効果的な混和剤として働くことを最初に確認した研究者は McCoy ら³⁸⁾である。彼らの研究では、反応性骨材としてパイレックスガラスを用いたモルタルバー供試体に多岐にわたる化学混和剤を混入し、その膨張抑制効果を比較している。その結果、 LiCl 、 Li_2CO_3 、 LiF 、 Li_2SiO_3 、 Li_2SO_4 などのリチウム塩において、その添加量が十分多い場合には膨張を抑制する効果があることが確認された。図 2-27 はリチウム化合物を含むモルタルバーのリチウム添加なしの場合に対する相対膨張量(膨張抑制効果がない場合の値を 1.0 とする)とリチウムとアルカリのモル比 $[\text{Li}]/[\text{Na}+\text{K}]$ の関係を示したものである。図を見ると、モルタル中のリチウム量が増加するにつれて相対膨張量が減少することが分かる。また、効果的に膨張を抑制するためには、 $[\text{Li}]/[\text{Na}+\text{K}]$ モル比が 0.74 以上である必要があることが分かる。

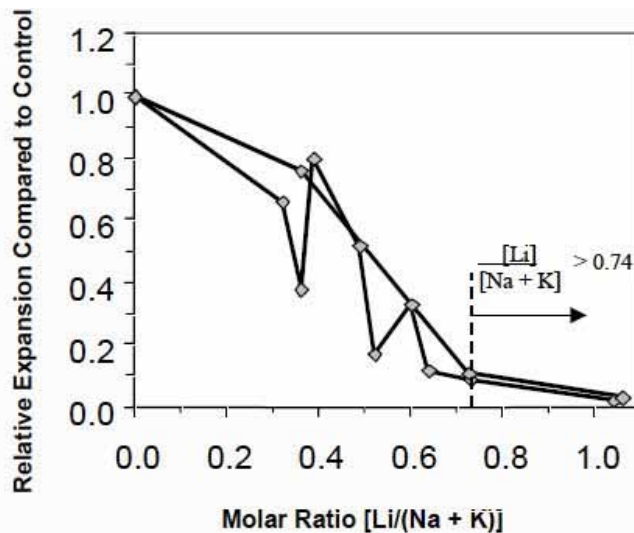


図 2-27 リチウム化合物を添加したモルタルバーの相対膨張量³⁸⁾

リチウム化合物の ASR 抑制に関する研究が本格的に行われるようになったのは、McCoy と Caldwell の最初の発見から約 40 年後のことである。これらの一連の研究は 1980 年代後半から 1990 年代にかけて行われるようになり、近年でも依然として盛んに研究がなされている。

坂口ら²⁴⁾は、非膨張性のリチウム含有生成物は、ナトリウムやカリウムといった相対的に濃度の高いアルカリを含む膨張性生成物よりも優先的に形成されると報告している。坂口らの研究では、パイレックスガラスを含むモルタルバーに $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 LiNO_2 、 Li_2CO_3 を添加したものと、日本で産出された輝石安山岩細骨材を含むモルタルバーに $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ を添加したものをを用いている。その結果、すべてのリチウム化合物が膨張抑制効果を持つことが確認され、添加量が多いほど膨張抑制効果が高いことが示された。

Stark³⁹⁾らは、モルタルバーについて LiF と Li_2CO_3 を用いて試験を行い、十分な量を添加した場合のリチウムの膨張抑制効果について確認している。供試体には反応性骨材として流紋岩を用いており、 LiF を用いた場合では $[\text{Li}]/[\text{Na}+\text{K}]$ モル比 0.6 で、 Li_2CO_3 の場合では $[\text{Li}]/[\text{Na}+\text{K}]$ モル

比 0.92 で十分な膨張抑制効果があることが示されている。また、上述の流紋岩骨材と非反応性の花崗片麻岩を用いて ASTM C 1260 に準じて試験を行う場合、1N NaOH 浸漬溶液に LiOH を添加すると、十分に膨張を抑制するためには 0.75 ~ 1.0 のモル比が必要であることを報告している。さらに、リチウムの添加量が不十分な場合にはリチウムを添加しない場合よりも膨張が増加することを確認し、ペシマムが存在すると報告している。これは LiOH を加えることにより細孔溶液中のアルカリ量 (OH^- 濃度) が増加したためである。ただし、 LiNO_2 や LiNO_3 など他のリチウム化合物の場合には pH を上げる働きがないため、ペシマム効果はないものと考えられる。

Diamond ら⁴⁰⁾は、LiOH を使用した一連のモルタルバー試験を行い、練り混ぜの段階で添加したリチウムイオンは細孔溶液から急速に取り除かれると報告している。また、Stark らが確認したペシマム効果も確認しており、不十分な量の LiOH を添加した場合、添加しない場合よりも膨張が増加すると報告している。

Collins ら²⁹⁾は、モルタルバーを用いて 3 種類のリチウム化合物 (LiNO_3 , LiCl , LiOH) の膨張抑制効果について検討している。その結果、すべてのリチウム化合物が許容限界以下に膨張を抑制したが、十分な抑制効果を得るために必要な $[\text{Li}]/[\text{Na}+\text{K}]$ モル比はリチウム化合物の種類によって異なる可能性があることを示した。

Durand⁴¹⁾は、コンクリート角柱供試体を用いて、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiF , Li_2CO_3 , LiNO_3 について広範な検討を行っている。異なる添加量の 4 種類のリチウム化合物に対して、カナダ産の 3 種類の異なる反応性骨材 (Sudbury 産, Potsdam 産, Sherbrooke 産) を用いている。その結果、Sudbury 産の骨材を使用した場合には、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiF , Li_2CO_3 により膨張抑制効果 (2 年間で 0.04% 以下) を得るために $[\text{Li}]/[\text{Na}+\text{K}]$ モル比 0.83 が必要であり、 LiNO_3 により十分な膨張抑制効果を得るためにはモル比 0.72 が必要であったと報告している。一方、Sherbrooke 産の骨材 (変成片岩) を使用した場合には、最も多くのリチウムを添加した場合、($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiF , Li_2CO_3 についてはモル比 1.66, Li_2CO_3 についてはモル比 0.72) でも十分な膨張抑制効果を得ることができなかった。Potsdam 産の砂岩を用いた場合には、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ および LiF のみモル比 1.66 添加することにより十分な膨張抑制効果が確認された。これらの結果から、膨張抑制効果を得るために必要なリチウムの添加量は、骨材の反応性とリチウムの種類に大きく影響されることが示された。

ここで取り上げたりチウム化合物事前混入による実験的研究の結果は、いずれもコンクリートまたはモルタルの練混ぜ時に混和剤としてリチウム化合物を混入することで ASR 膨張を抑制できることを示している。しかし、ASR 膨張抑制効果に加え、リチウム化合物をコンクリートに混入した場合のフレッシュコンクリートあるいは硬化コンクリートの特性に与える他の副作用がないことも重要な要因である。幸い、ASR 抑制対策において使用される一般的な添加量では、リチウム化合物がコンクリート特性に与える影響について良好な報告がなされている⁴²⁾。

2.3.3 リチウムイオン事後供給による ASR 劣化コンクリートの補修

フレッシュコンクリートへの混和剤としてのリチウム事前混入に比べると、ASR 膨張を既に生じている硬化コンクリートへの事後供給に関する研究はきわめて少ない。事後供給の方法として提案されている主な工法は、コンクリート表面からリチウム化合物を塗布浸透させる表面含浸工法、リチウム化合物を構造物内部へ加圧注入する内部圧入工法、さらには電気化学的泳動を利用した電気化学的浸透工法の 3 種類である。

表面含浸工法においては、期待できる浸透深さがコンクリート表層部に限られるため、マッシュパネコンクリートへの適用は適さず、部材厚の薄い床版などへの適用が主となる。含浸方法として、はけやローラーによる塗布、リチウム化合物溶液を浸漬させた吸収材を構造物に密着させる、リチウム化合物溶液を直接スプレー散布するなどが挙げられる。

坂口ら²⁵⁾は、高アルカリのモルタルバー（パイレックスガラスを使用）とコンクリート角柱供試体（反応性骨材を使用）を膨張させ（モルタルで 0.2%、コンクリートで 0.1%）、供試体を LiNO_3 あるいは $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水溶液に浸せきさせている。その結果、いずれのケースでも、以後の膨張を遅らせるあるいは抑制することができることが確認されている。

Stark ら⁴³⁾は、事前に ASR 膨張を導入した硬化モルタルについて検討し、 LiOH 水溶液に浸漬させることにより、効果的にその後の膨張を抑制できることを確認している。

川村ら⁴⁴⁾は、 LiOH 溶液に浸漬した ASR モルタルバー中の ASR ゲル組成の経時変化を BSE-EDX により分析し、ASR ゲル中の Na, K, Ca が、外部から供給される Li と置換されるかどうか、またそれが長期的に安定しているかについて研究を行っている。材齢 120 日における ASR ゲルの EDX 分析の結果、 LiOH 溶液中に浸漬した多くの供試体で、ASR ゲル中のアルカリ量が約 5%という低い値を示している。それに対し、 NaOH 溶液に浸漬した供試体のほとんどで、ASR ゲル中のアルカリ量が約 20%であった。この結果より、ASR ゲル中のアルカリ (Na, K) は、外部溶液から供給された Li イオンに置き換えられたことが示唆される、と推察している。また、ASR ゲル中の Ca イオン量を分析し、材齢 42 日に比べて、材齢 120 日、300 日では Ca 量が大幅に減少していることから、ASR ゲル中の Ca イオンが外部溶液から供給された Li イオンと置換された可能性も示唆している。

堀ら⁴⁵⁾は、亜硝酸リチウムを含有したポリマーセメントモルタルをコンクリート表面に塗布し、コンクリート内への亜硝酸イオンとリチウムイオンの拡散量をそれぞれ測定している。分析用試料はコンクリート表面から 16mm のドリルで深さ 10mm 毎に 50mm まで削孔し、その切粉を用いている。亜硝酸イオンの分析はジアゾカップリングによる比色法、リチウムイオンの分析は原子吸光分析法により定量分析を行っている。この測定結果より、リチウムイオンは亜硝酸イオンに比べて、コンクリート内への拡散速度が小さいと結論づけており、その理由として、リチウムイオンが陽イオンであるため、コンクリート細孔内での移動に対して電気的反発を受けているものと推察している。

杉浦ら⁴⁶⁾は、亜硝酸リチウムをコンクリート表面に直接塗布し、コンクリート内への亜硝酸イオンとリチウムイオンの拡散量をそれぞれ測定している。分析用試料はコンクリート表面から 10mm 厚に乾式カッターで切り出し、粉碎したものをを用いている。亜硝酸イオンの分析はイオンクロマトグラフィーにより、リチウムイオンの分析は原子吸光分析法により定量分析を行

っている．例えば，亜硝酸リチウムを 400g/m^2 塗布したコンクリート（No.2）の深さ $10\sim 20\text{mm}$ に着目すると，6 ヶ月後の亜硝酸イオン濃度が約 1000g/m^3 であったのに対し，3 年後では 2000g/m^3 に増加しており，表面から深さ方向へ亜硝酸イオンが拡散したことを示している．それに対して，同じ位置におけるリチウムイオン濃度を見ると，6 ヶ月後から 3 年後までほとんど変化していない．このことから，リチウムイオンは亜硝酸イオンに比べて，コンクリート内への拡散速度が小さいと結論づけている．

内部圧入工は，コンクリート躯体に小径の削孔を行い，そこからリチウム化合物を加圧注入することによりコンクリート内部へリチウムイオンを供給する工法である．

宮本ら⁴⁷⁾は， $100\times 100\times 400\text{mm}$ の ASR コンクリート矩形供試体に対し 4.8mm ，深さ 50mm の孔を 80mm 間隔でドリル穿孔し，そこから 0.1MPa の圧力で亜硝酸リチウム水溶液を 48 時間加圧注入している．その結果， $[\text{Li}/\text{Na}]$ モル比 0.84 以上の亜硝酸リチウムを加圧注入した場合，以後の ASR 膨張が抑制されたと報告している．

金好ら⁴⁸⁾は， $150\times 300\times 1,800\text{mm}$ の ASR コンクリート矩形供試体に対し 34mm ，深さ 200mm の孔をコア削孔し，そこから $[\text{Li}/\text{Na}]$ モル比 1.0 となる量の亜硝酸リチウムを 0.1 ， 0.5 ， 1.0MPa の圧力で加圧注入している．その結果， 0.5MPa の圧力で $1\sim 2$ ヶ月間継続的に加圧注入することで，亜硝酸リチウムを圧入孔から $300\sim 600\text{mm}$ の範囲に浸透させることができ，以後の ASR 膨張が 50% に抑制されたと報告している．

電気化学的浸透工法は，脱塩工法と同様に，コンクリート表面に陽極と設置し，内部の鉄筋を陰極として両極間に通電することにより，リチウムイオンをコンクリート内部へと浸透させる．このとき，陽溶液にリチウム化合物溶液を使用する．

上田ら^{49), 50)}は，リチウムイオンをコンクリート内部へ電気化学的手法により浸透させ，以後の ASR 膨張を抑制することを目的とした実験を行っている．電流密度を 1.0A/m^2 とし， 2N および 5N の LiOH 溶液を 4 ， 8 ， 12 週間かけて電気化学的に浸透させたときのリチウムイオンの浸透量およびその後の供試体の膨張量を測定した結果，リチウムイオンの濃度が高いほうが膨張抑制効果は大きかったものの，通電処理の期間を長くしてもリチウムイオンの浸透を促進する効果は得られなかったとしている．また，通電時の温度が高いとリチウムイオンの電気泳動は促進される傾向がみられるものの，その浸透深さが大幅に促進されることはなかったと報告している．

Kevin ら⁵¹⁾は，ASR で劣化した橋脚に対して硝酸リチウムを電気化学的浸透による手法を適用した事例を報告している．はつりだした鉄筋を陰極とし，コンクリートの表面に硝酸リチウムの水溶液中の陽極と接続し， 40V で $6\sim 8$ 週の間通電した．このケースでは，表層から 60mm の範囲で必要リチウム量が検出された．ただし，陰極への Na ， K の集中も見られたため，注意が必要としている．また，同じく ASR 劣化した橋脚への真空含浸も試みていが，必要リチウム量は表層から 10mm 程度までしか検出されず，効果がコストに見合わない結論づけている．

以上で述べたように，ASR により劣化したコンクリート構造物の補修を念頭に置いたリチウムイオンの供給方法として研究されている主な工法は，表面含浸工法，内部圧入工法および電気化学的浸透工法の 3 種類である．ここで問題となるのはこれらの工法によるリチウムイオン

の浸透範囲である。ASR による劣化を根本的に抑制するためにはコンクリート表層部だけでなく内部にまでリチウムイオンを供給する必要があるが、既往の研究で示されたとおり表面含浸工法や電気化学的浸透工法ではリチウムイオンを供給できる範囲がコンクリート表層付近のみに限られている。それに対し、コンクリートに削孔してリチウム化合物を加圧注入する内部圧入工法では、削孔深さの設定次第でコンクリート内部にまでリチウムイオンを供給することが可能である。したがって、これら 3 種類のうち、ASR により劣化したコンクリート構造物の補修工法として最も効果が期待できるリチウムイオン供給方法は内部圧入工であるといえる。

現在、リチウムイオン内部圧入工による ASR 補修工事も施工されているが、ASR を抑制するための必要リチウムイオン量は「2.3.2 リチウムイオン事前混入による ASR 抑制」で述べた既往の研究成果に基づいて設定されている。すなわち、先ず事前混入で ASR を抑制するためのリチウムイオン必要量を Li/Na モル比 0.6~0.75 とする。次に内部圧入によるリチウムイオンの供給は事前混入よりも精度が劣ると考え、それらのロスを経験的に加味して内部圧入工におけるリチウムイオン必要量をモル比 1.0 と設定している。しかし内部圧入工における必要リチウムイオン量を定量的に検討した研究はなされていないのが実情である。

リチウムイオン内部圧入工に用いるリチウム化合物は亜硝酸リチウムとしている。この理由は、まず亜硝酸リチウムが水に溶けやすく高濃度化できることが挙げられる。内部圧入工は水溶液の状態のリチウム化合物をコンクリート内部に加圧注入するため、できるだけ高濃度化できるリチウム化合物が望ましいといえる。亜硝酸リチウムは 40%程度まで溶解するが、例えば水酸化リチウムの溶解度は 12%程度、炭酸リチウムは 1.3%程度が限界である。また、亜硝酸リチウムがリチウムイオンによる ASR 抑制効果に加えて亜硝酸イオンによる不動態被膜再生効果を合わせ持つことも理由として挙げられる。

【参考文献】

- 1) 例えば，小林一輔，和泉意登志，出頭圭三，睦好宏史：コンクリート事典，pp.2-3，2001
- 2) T.Katayama，H.Sommer：Further investigation of the mechanisms of so-called Alkali-Carbonate Reaction based on modern petrographic techniques，Proc. 13th International Conference on AAR in Concrete，pp.850-860，2008
- 3) 君島健之：セメントの未来を考える，セメント・コンクリート，No.661，pp10-21，2002.3
- 4) 小野紘一，川村満紀，田村博，中野錦市：アルカリ骨材反応，技報堂出版，1986.5
- 5) 土木学会：2001 年制定コンクリート標準示方書[維持管理編]，2001 年
- 6) 土木学会：2007 年制定コンクリート標準示方書[維持管理編]，2007 年
- 7) ASR リチウム工法協会：アルカリ骨材反応抑制工法 ASR リチウム工法 技術資料，2005.7
- 8) 佐々木一則，新名勉，荒木茂，箕島弘二，宮川豊章：ASR による劣化コンクリート中の鉄筋の水素脆化の可能性評価，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 9 巻，pp.187-194，2009.10
- 9) 土木学会：コンクリートライブラリー124 アルカリ骨材対策小委員会報告書，2005
- 10) 日本コンクリート工学協会：作用機構を考慮したアルカリ骨材反応の抑制対策と診断研究委員会 報告書，2008.9
- 11) (財)土木技術センター：建設省総合技術開発プロジェクト「コンクリートの耐久性向上技術の開発（土木構造物に関する研究成果）報告書」，1989
- 12) 古賀裕久，河野広隆：骨材のアルカリ骨材反応に関する全国調査結果，第 59 回土木学会年次学術講演会講演概要集，2004.9
- 13) 建設省通達：コンクリート中の塩化物総量規制及びアルカリ骨材反応暫定対策について，1988
- 14) 建設省通達：アルカリ骨材反応抑制対策について，1989
- 15) JIS A 5308-1989 レディーミクストコンクリート，1989
- 16) 阪神高速道路公団：アルカリ骨材反応に関する調査研究委員会報告書，1986.9
- 17) 国土交通省近畿地方整備局：アルカリ骨材反応による劣化を受けた道路橋の橋脚・橋台躯体に関する補修・補強ガイドライン（案），2008.3
- 18) 例えば，松本茂，久利良夫，岡本信也，後藤年芳，宮川豊章：示差熱分析を用いたシラン系撥水剤の含浸量および膨張抑制効果の評価に関する基礎的研究，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 7 巻，pp.153-160，2007.10
- 19) 金好昭彦，内田博之，狩野裕之：大型コンクリート部材におけるリチウムの ASR 抑制効果に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.1，pp.403-408，2001
- 20) 江良和徳，岡田繁之，三原孝文，河原健児：亜硝酸リチウム高圧注入によるアルカリ骨材反応抑制工法(リハビリ高圧注入工法)の開発，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレードシンポジウム論文報告集，第 4 巻，pp.117-122，2004.10
- 21) Ober, J.A., "Lithium," United States Geological Survey (USGS) Minerals Yearbook, Lithium, 2000.

- 22) Stark, D., "Lithium Salt Admixtures – An Alternative Method to Prevent Expansive Alkali-Silica Reactivity," Proceedings of the Ninth International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London, United Kingdom, 1992.7
- 23) Diamond, S., Ong, S., Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, London, United Kingdom, 1992.7
- 24) Lawrence, M., Vivian, H.F., "The Reactions of Various Alkalies With Silica," Australian Journal of Applied Science, Vol. 12, No. 1, 1961, pp. 96–103.
- 25) Sakaguchi, Y., Takakura, M., Kitagawa, Hori, T., Tomosawa, F., and Abe, M., "The Inhibiting Effect of Lithium Compounds on Alkali-Silica Reaction," Proceedings of the Eighth International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, 1989, pp. 229–234.
- 26) Mei, L.B., Lu, D., Deng, M., Tang, M.S., "Expansion of Siliceous Aggregate in LiOH Solution," Proceedings of the 12th International Conference on AAR in Concrete, Beijing, China, 2004.10, pp. 399-406.
- 27) M.D.A.Thomas, R.Hooper and D.B.Stokes, "Use of Lithium Containing Compsunds to Control Expansion in Concrete Due to Alkali-Silica Reaction, " Proceedings of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, pp.783-792. 2000
- 28) Xiangyin Mo, Chenjie Yu and Zhongzi Xu, "Long-Term Effectiveness and Mechanism of LiOH in inhibiting Alkali-Silica Reaction," Cement and Concrete Research, Vol.33, pp.115-119, 2003
- 29) C.L.Collins, J.H.Ideker, G.S.Willis and K.E.Kurtis, "Examination of the Effects of LiOH, LiCl, and LiNO₃ on Alkali-Silica Reaction," Cement and Concrete Research, Vol.34, pp.1403-1415, 2004
- 30) Lawrence, M., Vivian, H.F., "The Reactions of Various Alkalies With Silica," Australian Journal of Applied Science, Vol. 12, No. 1, 1961, pp. 96–103.
- 31) Wijnjen, P.W.J.G., Beelen, T.P.M., de Haan, J.W., Rummens, C.P.J., van de Ven, L.J.M., van Santen, R.A., "Silica Gel Dissolution in Aqueous Alkali Metal Hydroxides Studies by ²⁹Si NMR," Journal of Non-Crystalline Solids, 1989, Vol. 109, 1989, pp. 85–94.
- 32) Chatterji, S., Thalow, N., Jensen, A.D., "Studies of the Alkali-Silica Reaction, Part 4: Effect of Different Alkali Salt Solutions on Expansion," Cement and Concrete Research, 17, 1987, pp.777–783.
- 33) Qi, Z., Wen Z-Y., "Effects of Lithium Hydroxide on Alkali Silica Reaction Gels," Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reactivity, Beijing, China, October 2004, pp.801–804.
- 34) Kurtis, K.E., Monteiro, P.J.M., "Chemical Additives to Control Expansion of Alkali-Silica Reaction Gel: Proposed Mechanisms of Control," Journal of Materials Science, Vol. 38, 2003, pp.2027–2036.
- 35) Kurtis, K.E, "Transmission Soft X-Ray Microscopy of the Alkali-Silica Reaction," Doctoral Dissertation, University of California, Berkeley, CA, 1998.
- 36) Prezzi, M., Monteiro, P.J.M., Sposito, G., "The Alkali-Silica Reaction, Part I: Use of the Double-Layer Theory to Explain the Behavior of the Reaction-Product Gels," ACI Materials Journal, 94, No. 1, 1997, pp. 10–17.

- 37) Prezzi, M., Monteiro, P.J.M., Sposito, G., "The Alkali-Silica Reaction, Part 2: The Effect of Chemical Additives," *ACI Materials Journal*, Vol. 95, No. 1, 1998, pp. 3–10.
- 38) McCoy, W.J., Caldwell, A.G., "A New Approach to Inhibiting Alkali-Aggregate Expansion," *Journal of the American Concrete Institute*, Vol. 22, 1951, pp. 693–706.
- 39) Stark, D., Morgan, B., Okamoto, P., Diamond, S., *Eliminating or Minimizing Alkali-Silica Reactivity*, SHRP-C-343, National Research Council, Washington, DC, 1993.
- 40) Diamond, S., Ong, S., *Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, London, United Kingdom, July 1992.
- 41) Durand, B., "More Results About the Use of Lithium Salts and Mineral Admixtures to Inhibit ASR in Concrete," *Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, Quebec, Canada, June 11–16, 2000, pp. 623–632.
- 42) McKeen, R.G., Lenke, L.R., Pallachulla, K.K., Barringer, W.L., "Mitigation of Alkali-Silica Reaction in New Mexico," *Transportation Research Record 1968*, National Research Council, 2000, pp. 9–16.
- 43) Stark, D., Morgan, B., Okamoto, P., Diamond, S., *Eliminating or Minimizing Alkali-Silica Reactivity*, SHRP-C-343, National Research Council, Washington, DC, 1993.
- 44) M.Kawamura and T.Kodera ; CHANGES IN ASR GEL COMPOSITIONS WITH TIME IN MORTAR PRISMS IMMERSSED IN LiOH SOLUTION , 11th Euroseminar on Microscopy Applied Building Materials , 2007.6
- 45) 堀孝廣，山崎聡，桝田佳寛：防錆モルタルに関する研究，コンクリート工学論文集，第 5 巻，第 1 号，pp.89-97，1994
- 46) 杉浦章雄，榊原弘幸：亜硝酸リチウム塗布およびモルタル混和時の ASR コンクリート中の亜硝酸イオン，リチウムイオンの拡散性状について，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 8 巻，pp.179-184，2008.10
- 47) 宮本征夫，堀孝廣，長尾之彦，今西昭裕：アルカリ骨材反応劣化コンクリートの補修工法に関する実験的研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.14，No.1，pp.933-938，1992
- 48) 金好昭彦，内田博之，狩野裕之：大型コンクリート部材におけるリチウムの ASR 抑制効果に関する研究，コンクリート工学年次論文集，Vol.23，No.1，pp.403-408，2001
- 49) 上田隆雄，小笠原誠一，芦田公伸，七澤章：リチウムイオンの電気化学的浸透による ASR 膨張抑制に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1，pp.1725-1730，2004
- 50) 吉田幸弘，上田隆雄，七澤章，芦田公伸：通電時の温度がリチウムイオンの電気化学的浸透に与える影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1，pp.1513-1518，2005
- 51) Kevin J. Folliard, Michael D.A. Thomas, Jason H. Ideker, Bradley East, Benoit Fournier, ; CASE STUDIES OF TREATING ASR-AFFECTED STRUCTURES WITH LITHIUM NITRATE, *Proceedings of the 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction*, Trondheim, Norway, 2008

第3章 リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果

3.1 本章の目的

リチウムイオン内部圧入工は、リチウム化合物として亜硝酸リチウムを用いた ASR 抑制工法であり、ASR により劣化した既設コンクリート構造物の補修対策工として適用される。第2章にて述べたとおり、リチウム化合物による ASR 抑制効果に関する研究は国内外で多くなされているが、その多くがコンクリート練混ぜの段階でリチウム化合物を事前混入した実験的研究であることが多く^{1)~5)}、硬化したコンクリート内部にリチウム化合物を効率的に供給する手段およびその ASR 抑制効果に関する検討が十分になされているとはいえない。特に海外の研究において、硬化したコンクリートに対してリチウム化合物を供給する手段として提案されているのは、表面からの含浸^{6)~9)}および電気化学的浸透^{10)~12)}であり、ともにコンクリート表層のかぶり程度までしかリチウムイオンを供給できていないのが現状である。

それに対し、リチウムイオン内部圧入工はコンクリート躯体に小径の削孔を行い、そこから亜硝酸リチウム水溶液を加圧注入してコンクリート内部に浸透させる工法であり、ASR 抑制効果を得るための必要リチウムイオン量をコンクリート内部にまで短期間で供給することができると思われる。しかし、先述したとおり、リチウム化合物を用いた ASR 抑制効果に関する研究の多くがコンクリート練混ぜの段階で混和剤として事前混入した実験的研究であり、既に ASR で劣化したコンクリートにリチウムイオンを内部圧入したときの ASR 抑制効果に関する検討は十分になされていないのが現状である。

そこで本章では、反応性骨材を用いた ASR コンクリート供試体に対し、亜硝酸リチウムをコンクリート練混ぜ段階で“事前混入”した場合と、硬化して ASR 劣化が顕在化したコンクリートに“内部圧入”した場合の2種類の供給方法を設定し、亜硝酸リチウムの供給方法の相違が ASR 膨張抑制効果に与える影響について検討した。また、内部圧入により亜硝酸リチウムを ASR コンクリートに供給する場合において、以後の ASR 膨張を抑制するために必要となる亜硝酸リチウム量を求めるとともに、内部圧入工における圧入孔の削孔による膨張緩和作用について検討した。さらに、内部圧入工における注入圧力が膨張ひずみに与える影響について検討を加えた。

3.2 実験概要

3.2.1 使用材料

実験に用いた供試体の配合を表 3-1 に，使用材料を表 3-2 に示す．使用したセメントは等価 Na_2O 量 0.53% の普通ポルトランドセメントであり，練混ぜ水は水道水を使用した．反応性骨材として，粗骨材，細骨材ともに北海道産の輝石安山岩を使用した．非反応性骨材として，土山産砕石および野洲川産川砂を使用した．反応性粗骨材比率は既往の研究⁸⁾を参考にして 50% とした．反応性細骨材比率はペシマム試験により決定した．ペシマム試験は反応性粗骨材比率を 50% に固定し，反応性細骨材比率を 50%，60%，70% の 3 種類として実施し，最も膨張量の大きかった 70% のケースを採用した．添加アルカリ量は本実験に用いた反応性骨材を使用した供試体にて実績⁹⁾のある 8kg/m^3 （等価 Na_2O 量）とし， NaCl にて練り混ぜ水に添加した．ASR 抑制剤として添加するリチウム化合物は亜硝酸リチウム（ LiNO_2 ）とし，浸透性を阻害しない範囲で最も高濃度とした 40% 水溶液とした．亜硝酸リチウムの外観を図 3-1 に示す．

実験に使用した反応性骨材は JIS A 5308「骨材のアルカリシリカ反応性試験方法（化学法）」による溶解シリカ量（Sc）およびアルカリ濃度減少量（Rc）がそれぞれ 525 および 108mmol/l であり，無害でないと判定されたものである．

安山岩骨材中に含まれる結晶性の反応性鉱物を同定する目的で粉末 X 線回折分析を行った結果，応性のシリカ鉱物としてトリディマイトが少量検出された．次に，粉末 X 線回折分析で検出できない非晶質の反応性鉱物（オパール，火山ガラス）や，無害な石英と区別できない鉱物（カルセドニー，隠微晶質石英，微晶質石英が）について偏光顕微鏡観察により確認を行った結果，この輝石安山岩骨材には斜長石，普通輝石，紫蘇輝石の斑晶を含み，石基の部分に斜長石，長石，輝石，磁鉄鉱，シリカ鉱物を含むことが確認できた．また，石基内には隠微晶質のシリカ鉱物が生成しており，この部分はトリディマイトと石英，クリストバライトにより構成されることが確認できた．実験に使用した輝石安山岩骨材の X 線回折図を図 3-2 に示す．

表 3-1 供試体の示方配合

粗骨材 最大寸法 (mm)	W/C (%)	空気量 (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m3)						添加アルカリ NaCl
				水 W	セメント C	細骨材		粗骨材		
						反応性	非反応性	反応性	非反応性	
						Sr	Sn	Gr	Gn	
15	63	4.5	45.7	183	290	796 (Sr+Sn)		989 (Sr+Sn)		10.55
						574	239	493	495	

表 3-2 使用材料一覧

セメント	普通ポルトランドセメント（住友大阪セメント社製）
細骨材	健全骨材：野洲川産川砂 反応性骨材：北海道産安山岩砕砂
粗骨材	健全骨材：土山産砕石（コンクリート用砕石 2005） 反応性骨材：北海道産安山岩砕石（反応性骨材）
練混ぜ水	水道水
AE 減水剤	AE 減水剤標準型（種）：リグニンスルホン酸化合物とポリオール複合体（BASF ポゾリス社製ポゾリス No.70 標準型）
NaCl	食塩（日本海水社製並塩）
リチウム化合物	亜硝酸リチウム 40%水溶液（田島ルーフィング社製プロコン 40）
グラウト材	非金属骨材系無収縮グラウト材料（BASF ポゾリス社製マスターフロー-870 グラウト Y タイプ）



図 3-1 亜硝酸リチウム 40%水溶液

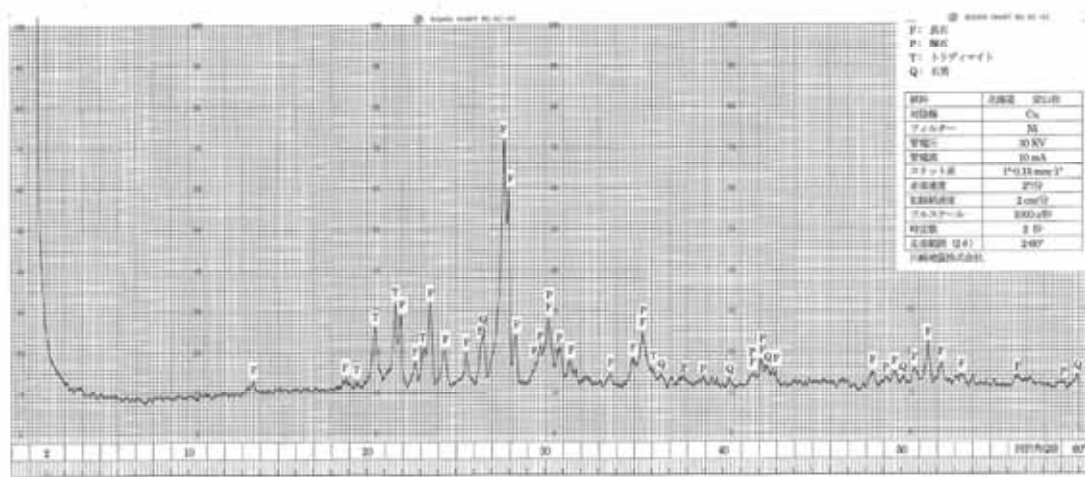


図 3-2 反応性骨材(輝石安山岩)の X 線回折図

3.2.2 供試体概要

供試体は実験の目的や計測項目に応じて(1)小型供試体，(2)中型供試体，(3)大型供試体の3種類とした．各供試体の概要および測定項目について以下に示す．

(1)小型供試体

(a)供試体概要と実験要因

実験に用いた小型供試体は 100mm×H200mm の円柱供試体とし，膨張量測定のためにコンクリート表面にコンタクトチップを上面2個，周面4個の計6個設置した(図3-3)．コンクリートを打設した後，ASR 膨張促進環境として温度 40℃，湿度 95%以上の恒温恒湿室に静置した．

小型供試体の実験要因は表3-3に示すとおり，亜硝酸リチウムを事前混入したケースと内部圧入したケースを設定し，それぞれ亜硝酸リチウムの添加量を変化させた．内部圧入のケースでは，内部圧入工の実施時期を2種類設定した．一方は供試体に幅0.2mm程度のひび割れが発生した時点(ASR 膨張量が1,500 μ 程度)とし，もう一方は供試体にまだひび割れが発生していない時点とした．リチウムイオンによるASR抑制効果の比較対象として，亜硝酸リチウムを供給しないケースを設けた．さらに，内部圧入工における削孔の影響を把握することを目的とし，圧入孔の削孔のみを行ったケースと削孔後すぐに無収縮グラウト充填を行ったケースを設定した．

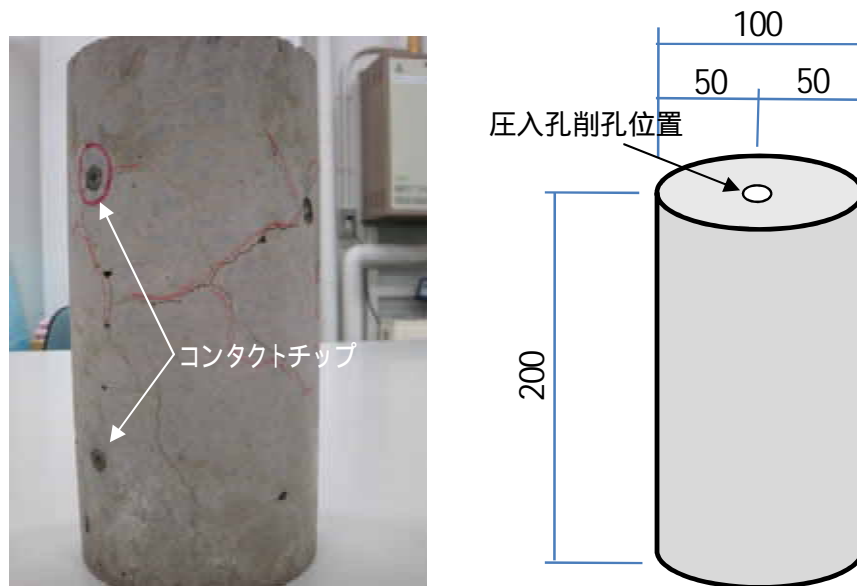


図3-3 小型供試体概要と形状寸法 (単位:mm)

表 3-3 小型供試体 実験要因

亜硝酸リチウム 供給方法	亜硝酸リチウム供給条件			
	供給量 (Li/Naモル比)	供給時期	供給時の 供試体状況	備考
事前混入	0.40	コンクリート 練混ぜ時	亜硝酸リチウム を外割りで混入	予防保全としてあらかじめ亜硝酸リチウムを混入
	0.80			
	1.20			
内部圧入	0.40	ASR膨張量 1,500 μ 発生時	圧入時の ひび割れ幅 0.2mm程度	ASR劣化した構造物の補修(一般的な事後保全)
	0.60			
	0.80			
	0.19	促進開始から 1ヶ月後	圧入時の ひび割れ発生 なし	コンクリート構造物のASR劣化が顕在化する前に予防保全的に適用
	0.26			
	0.69			
供給なし				基準供試体
			削孔のみ実施	内部圧入孔における削孔の影響を確認
			削孔 + グラウト実施	

(b)内部圧入工

内部圧入工は供試体上面から、直径 10mm、深さ 150mm の圧入孔をダイヤモンドコアドリルにて削孔し、そこから亜硝酸リチウム 40%水溶液を油圧式圧入装置にて加圧注入した。注入圧力は 0.5MPa とした。図 3-4 に小型供試体への内部圧入工の状況を示す。

ひび割れ発生後の供試体に内部圧入工を実施する際に、亜硝酸リチウムがひび割れから漏出することを防止するために、圧入に先立って供試体表面をポリマーセメントモルタル系表面被覆材にてシールした。内部圧入工が完了し、表面被覆材をディスクサンダーケレンにて完全に除去した後、圧入孔を無収縮グラウト材にて充填して再度促進環境下に置いた。実際のリチウムイオン内部圧入工の施工においては漏出防止の表面被覆材を施工完了後も残す場合があるが、本実験ではシール材による水分遮断効果を排除し、リチウムイオンによる ASR 抑制効果のみを評価するためにシール材を除去している。

ひび割れ発生後 (ASR 膨張量 1,500 μ 発生時) の供試体への内部圧入工では、亜硝酸リチウム供給量を Li/Na モル比で 0.4, 0.6, 0.8 とした。これらはコンクリート 1m³ あたりの供給量に換算すると、それぞれ 13.7kg/m³, 20.5kg/m³, 27.4kg/m³ となる。ひび割れのない供試体への内部圧入工による供給量が 0.19, 0.26, 0.69 (Li/Na モル比) と細かい数値になっているのは、もともと供給量の目標値を Li/Na モル比で 0.4, 0.6, 0.8 としたものの、これらの量までしか圧入できなかったことによる。



図 3-4 小型供試体への内部圧入工実施状況

(c)計測項目

ASR 劣化程度を最も端的に示す指標として、供試体の膨張ひずみの経時変化を測定した。測定に際しては、供試体を膨張促進環境から取り出し、室温 20 の恒温室に移動させて 24 時間経過した後、供試体に取り付けたコンタクトチップ間の距離をコンタクトゲージにて測定し、膨張率に換算した。

ASR 劣化が進行したコンクリートは、圧縮強度の低下に加えて静弾性係数が顕著に低下することが知られている。ここで、静弾性係数試験は供試体に載荷する破壊試験であり、膨張過程における経時変化を捉えることができないため、非破壊試験である動弾性係数試験を行った。動弾性係数は JIS A 1127 に準拠し、供試体の共鳴振動数から換算して求めた。

ASR によるコンクリート内部の劣化状況の指標として、超音波パルス伝播速度試験を行い、供試体中を伝播する超音波パルスの伝播速度を測定することで、ASR によるひび割れの進展状況を推定した。

膨張ひずみ測定に合わせて、小型供試体の質量および外形寸法を測定した。また、外観変状観察を実施した。観察項目は、ひび割れ幅、ひび割れ延長、ひび割れ密度とした。

(2)中型供試体

(a)供試体概要と実験要因

中型供試体は 200mm×200mm×600mm の矩形供試体とし、膨張量測定のためにコンクリート側面にコンタクトチップを図 3-5 のように設置した。コンクリートを打設した後、島根県江津市の極東興和(株)江津 PC 工場敷地内にて屋外暴露して ASR を進行させた。中型供試体の実験要因は表 3-4 に示すとおり、亜硝酸リチウムを内部圧入したケースと、削孔のみ行った後に亜硝酸リチウムを圧入せずに削孔をグラウト充填したケースを設定した。また、ASR 抑制効果の比較対象として、亜硝酸リチウムの圧入および削孔を行わないケースを設定した。

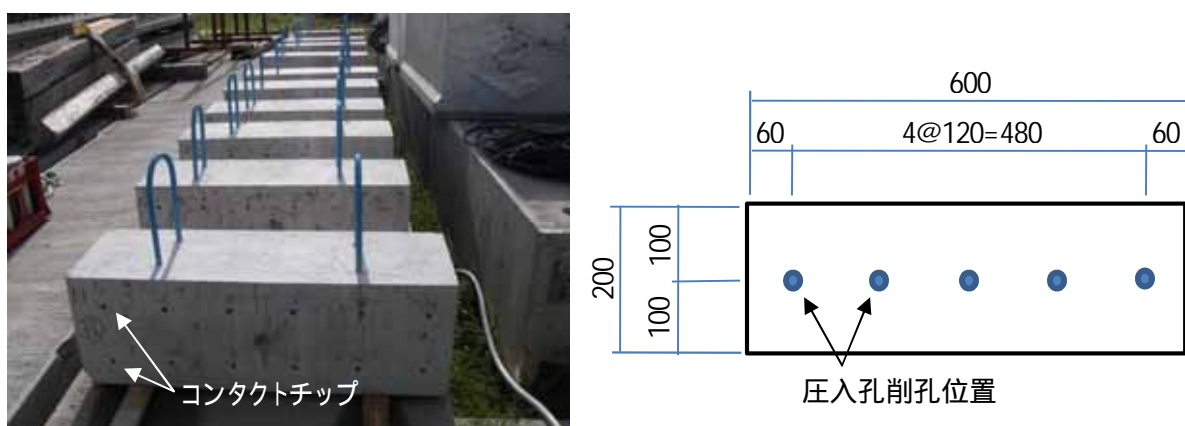


図 3-5 中型供試体外観と形状寸法（単位:mm）

表 3-4 中型供試体 実験要因

亜硝酸リチウム 供給方法	亜硝酸リチウム供給条件			
	供給量 (Li/Naモル比)	供給時期	供給時の 供試体状況	備考
内部圧入	1.00	ASR膨張量が 2,000 μ 以上に 達した時点	圧入時の ひび割れ幅 0.2mm以上	ASR劣化した構造物の補 修（一般的な事後保全）
圧入なし			圧入孔の削孔を 行った後、すぐに無 収縮グラウト充填	内部圧入工における 削孔の影響を確認
圧入なし				比較用基準供試体

(b)内部圧入工

内部圧入工の実施時期は供試体表面の ASR によるひび割れが幅 0.2mm 程度にまで進展した段階で実施した。このときの供試体表面の膨張ひずみは概ね 2,000 μ 程度であった。内部圧入工は供試体上面から、直径 10mm、深さ 150mm の圧入孔を 120mm 間隔で 5 ヶ所、ダイヤモンドコアドリルにて削孔し（図 3-5 参照）、そこから亜硝酸リチウム 40%水溶液を油圧式圧入装置にて加圧注入した。注入圧力は 0.6 ~ 0.8MPa とした、

内部圧入工を実施する際に亜硝酸リチウムがひび割れから漏出することを防止するために、圧入に先立って幅 0.2mm 以上のひび割れに超微粒子セメント系ひび割れ注入材を注入した後、供試体表面をポリマーセメントモルタル系表面被覆材にてシールした。内部圧入工が完了した後、圧入孔を無収縮グラウト材にて充填して再び自然暴露環境に置いた。実際のリチウムイオン内部圧入工の施工においては漏出防止の表面被覆材を施工完了後も残す場合が多いため、実施工に準じて圧入後に表面被覆工を除去していない。図 3-6 に中型供試体への内部圧入工の状況を示す。

亜硝酸リチウムの圧入量は実際のリチウムイオン内部圧入工の施工仕様として一般的な

Li/Na モル比 1.0 となる量とした．これはコンクリート 1m^3 あたりの供給量に換算すると $34.2\text{kg}/\text{m}^3$ となる．中型供試体 1 体あたりの圧入量は 0.82kg で，5 ヶ所の圧入孔からそれぞれ 0.16kg ずつ圧入した．



図 3-6 中型供試体への内部圧入工実施状況

(c)計測項目

中型供試体の計測項目は，供試体の膨張ひずみ，超音波パルス伝播速度の 2 種類とした．また，膨張ひずみ測定に合わせて外観変状観察を行い，ひび割れ幅，ひび割れ延長を記録した．

(3)大型供試体

(1)供試体概要と実験要因

大型供試体は $1000\text{mm} \times 1000\text{mm} \times 2000\text{mm}$ の矩形供試体とし(図 3-7)，コンクリート表面の膨張量測定のため図 3-8 に示す位置にコンタクトチップを設置した．また，コンクリート内部の膨張量測定のために，コンクリート打設に先立って図 3-9 に示す位置の鉄筋にストレインゲージを貼り付けた．コンクリートを打設した後，島根県江津市の極東興和(株)江津 PC 工場敷地内にて屋外暴露して ASR を進行させた．大型供試体の実験要因は表 3-5 に示すとおり，亜硝酸リチウムを内部圧入したケースと，亜硝酸リチウムの圧入および削孔を行わないケースを設定した．

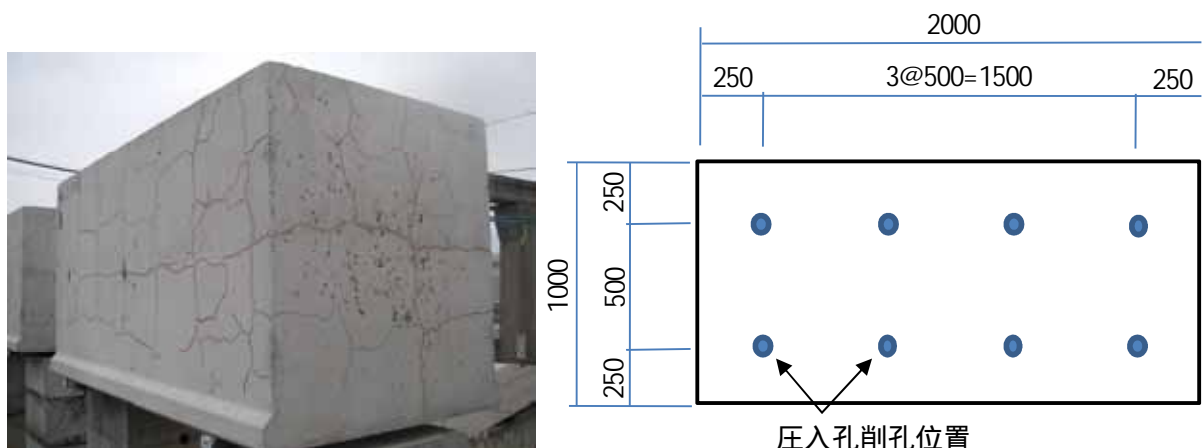


図 3-7 大型供試体外観と形状寸法 (単位:mm)

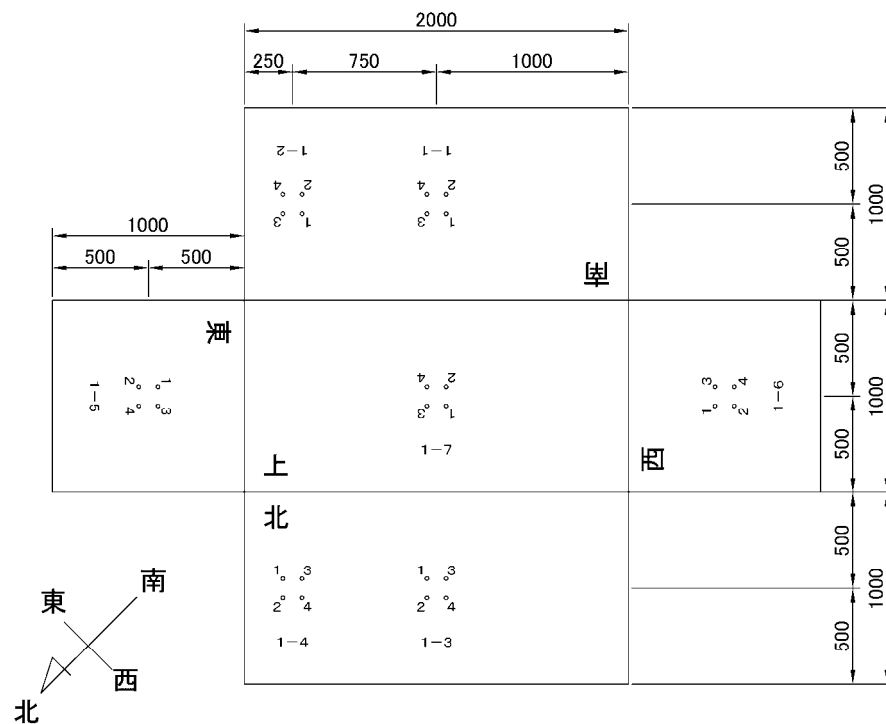
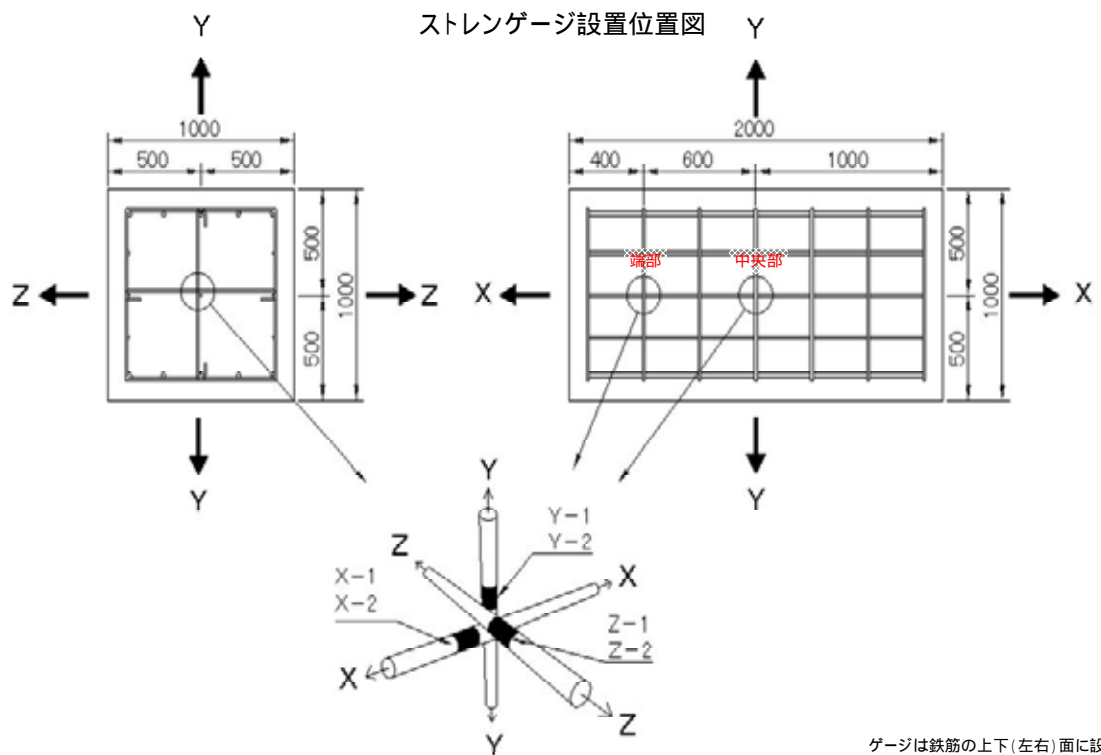


図 3-8 大型供試体コンタクトチップ設置位置 (単位:mm)



ゲージは鉄筋の上下(左右)面に設置

図 3-9 大型供試体 ストレインゲージ設置位置 (単位:mm)

表 3-5 大型供試体 実験要因

亜硝酸リチウム 供給方法	亜硝酸リチウム供給条件			
	供給量 (Li/Naモル比)	供給時期	供給時の 供試体状況	備考
内部圧入	1.00	ASR膨張量が 3,000 μ 以上に 達した時点	圧入時の ひび割れ幅 0.2mm以上	ASR劣化した構造物の補 修(一般的な事後保全)
なし				比較用基準供試体

(b)内部圧入工

内部圧入工の実施時期は供試体表面の ASR によるひび割れが幅 0.2mm 程度にまで進展した段階で実施した。このときの供試体表面の膨張ひずみは概ね 3,000 μ 程度であった。

内部圧入工は、供試体側面から直径 20mm、深さ 800mm の圧入孔を 500mm 間隔で 8 ヶ所、ダイヤモンドコアドリルにて削孔し(図 3-7 参照)、そこから亜硝酸リチウム 40%水溶液を油圧式圧入装置にて加圧注入した。注入圧力は 0.6~0.8MPa とした。内部圧入工を実施する際に亜硝酸リチウムがひび割れから漏出することを防止するために、圧入に先立って幅 0.2mm 以上のひび割れに超微粒子セメント系ひび割れ注入材を注入した後、供試体表面をポリマーセメントモルタル系表面被覆材にてシールした。内部圧入工が完了した後、圧入孔を無収縮グラウト材にて充填して再び自然暴露環境に置いた。実際のリチウムイオン内部圧入工の施工においては漏出防止の表面被覆材を施工完了後も残す場合が多いため、実施工に準じて圧入後に表面被覆工を除去していない。図 3-10 に大型供試体への内部圧入工の状況を示す。

亜硝酸リチウムの圧入量は実際のリチウムイオン内部圧入工の施工仕様として一般的な Li/Na モル比 1.0 となる量とした。これはコンクリート 1m³ あたりの供給量に換算すると 34.2kg/m³ となる。大型供試体 1 体あたりの圧入量は 68.4kg で、8 ヶ所の圧入孔からそれぞれ 8.55kg ずつ圧入した。



図 3-10 大型供試体への内部圧入孔実施状況

(c)計測項目

大型供試体の計測項目は、コンタクトゲージによる供試体表面の膨張ひずみ、鉄筋に貼り付けたストレインゲージによる供試体内部の膨張ひずみ、超音波パルス伝播速度の3種類とした。また、膨張ひずみ測定に合わせて外観変状観察を行い、ひび割れ幅、ひび割れ延長を記録した。

大型供試体の超音波パルス伝播速度計測状況を図3-11に示す。



図-11 超音波パルス伝播速度計測状況

3.3 リチウムイオン事前混入による ASR 抑制効果

小型供試体（100×H200mm）のコンクリート練混ぜ時に亜硝酸リチウムを事前混入した場合の促進期間と膨張率との関係を図 3-12 に示す。亜硝酸リチウムを供給していない基準供試体では促進開始から 142 日経過した時点を超えて急激に膨張を示し、670 日の時点でおおよそ 7,000 μ の膨張率に達した。それに対し、亜硝酸リチウムを Li/Na モル比で 0.4, 0.8, 1.2 となる量を事前混入した供試体の膨張率を見ると、促進開始から 670 日経過した時点でいずれのケースも膨張傾向は表れておらず、亜硝酸リチウムを事前混入したことにより ASR 膨張が抑制されていることがわかる。本実験の添加量である Li/Na モル比 0.4, 0.8, 1.2 の範囲内では、亜硝酸リチウムの添加量による膨張抑制効果の違いは見られなかった。

小型供試体のコンクリート練混ぜ時に亜硝酸リチウムを事前混入した場合の促進期間と動弾性係数との関係を図 3-13 に示す。亜硝酸リチウムを添加していない基準供試体では促進開始から 104 日を境に動弾性係数が減少傾向に転じ、164 日経過した時点から急激な低下が見られ、670 日経過した時点では促進開始時点の 53% にまで低下していた。それに対し亜硝酸リチウムを事前混入した場合には、促進開始から 670 日経過した時点でいずれのケースも動弾性係数の低下は見られていない。これは図 3-12 の膨張率の傾向が示す傾向と同様に、亜硝酸リチウムを事前混入したことにより ASR 劣化が抑制されていることを示す結果である。

小型供試体のコンクリート練混ぜ時に亜硝酸リチウムを事前混入した場合の促進期間と超音波伝播速度との関係を図 3-14 に示す。亜硝酸リチウムを添加していない供試体は促進開始から 104 日経過した時点から超音波伝播速度が減少傾向に転じたが、亜硝酸リチウムを事前混入した場合には、促進開始から 670 日経過した時点でいずれのケースも超音波伝播速度の低下は表れていない。これも図 3-12, 図 3-13 が示す傾向と同様に、亜硝酸リチウムを事前混入したことにより ASR 劣化が抑制されていることを示す結果である。

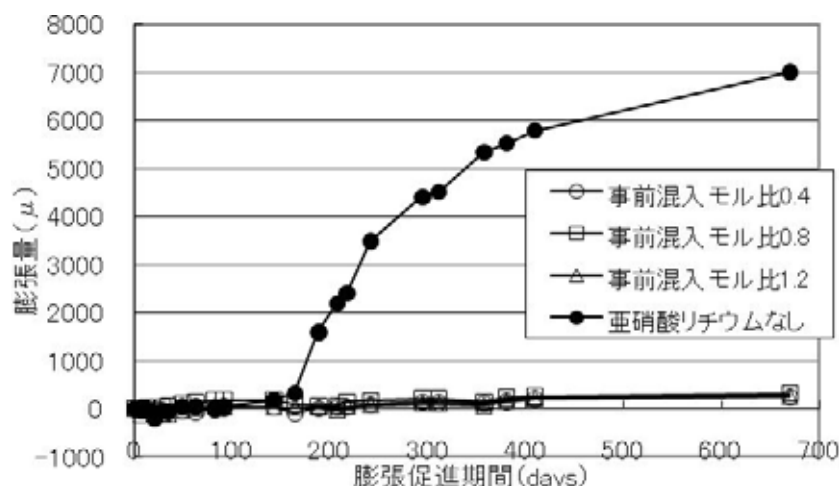


図 3-12 亜硝酸リチウムを事前混入した小型供試体の膨張率

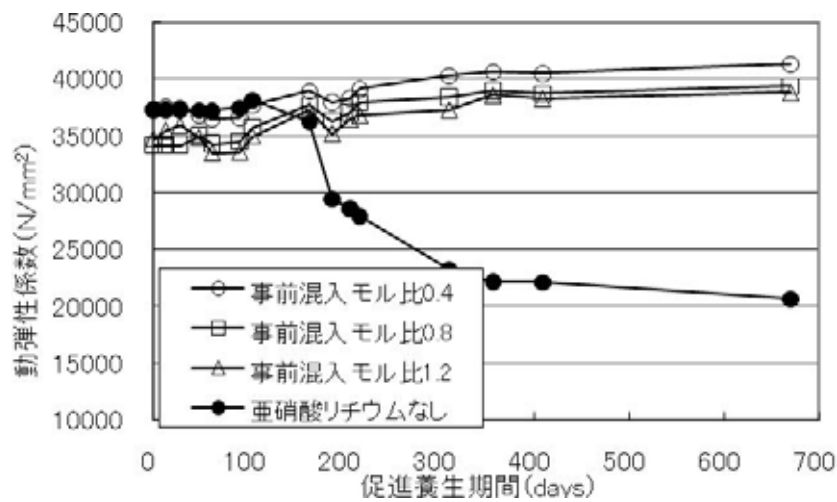


図 3-13 亜硝酸リチウムを事前混入した小型供試体の動弾性係数

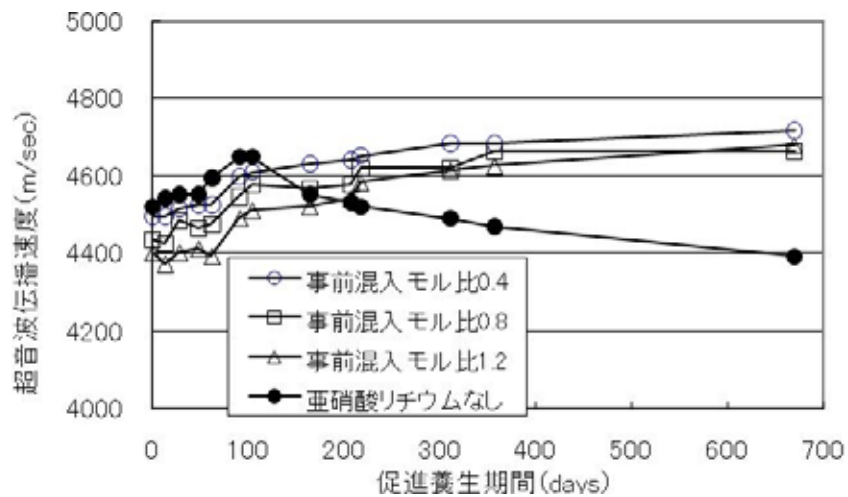


図 3-14 亜硝酸リチウムを事前混入した小型供試体の超音波伝搬速度

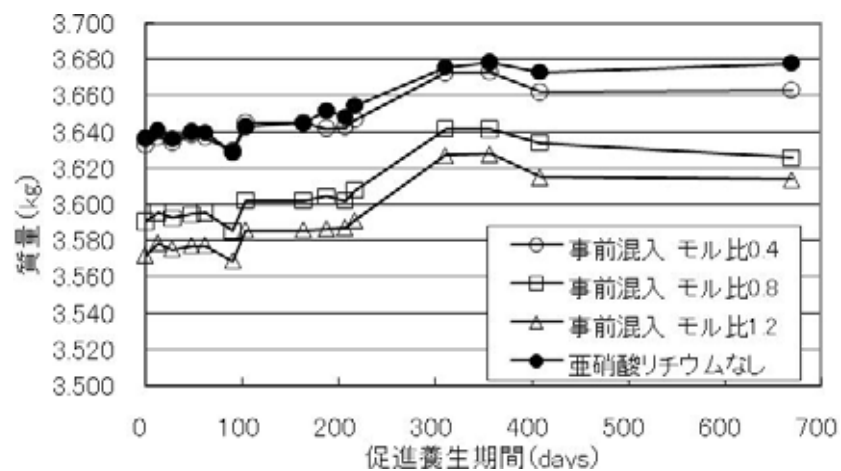


図 3-15 亜硝酸リチウムを事前混入した小型供試体の質量変化

小型供試体のコンクリート練混ぜ時に亜硝酸リチウムを事前混入した場合の促進期間と供試体質量との関係を図 3-15 に示す。供試体の質量変化の傾向は亜硝酸リチウム添加の有無にかかわらず類似しており、いずれも促進開始後 188 日から 311 日の間に質量の増加が認められる。この期間は、図 3-12 に示したとおり、亜硝酸リチウムを添加していない供試体の膨張率が顕著に増加した期間と一致する。すなわち、アルカリシリカゲルの吸水作用によって供試体の質量が増加したものと考えられる。しかし、亜硝酸リチウムを事前に混入した供試体についても、亜硝酸リチウムの混入量にかかわらず同様の質量増加傾向が認められる。このことから、亜硝酸リチウムを事前混入した場合にもコンクリート内でアルカリシリカゲルに類する生成物が生成しており、そのゲル生成物による吸水作用も生じている可能性がある。しかし、そのゲル生成物は事前に混入したリチウムイオンの作用により膨張性を持たないために、ASR 膨張としては表れていないと考えることができる。

本実験において、Li/Na モル比で 0.4、0.8、1.2 となる量の亜硝酸リチウムを事前混入した場合、いずれのケースでも ASR 膨張を生じておらず、動弾性係数および超音波伝搬速度の低下も見られない。また、亜硝酸リチウムの添加量による ASR 抑制効果の違いも見られない。本実験の範囲内では亜硝酸リチウムを Li/Na モル比で 0.4 以上となる量を事前混入することにより、ASR 膨張を十分抑制することが可能であるといえる。これまで、リチウム化合物を ASR コンクリートまたは ASR モルタルに事前混入した既往の研究は国内外で数多くなされているが、ASR を抑制するためのリチウムイオン必要量は反応性骨材の種類やリチウム化合物の種類、促進環境などの実験要因によって異なっている^{1), 2), 3)}。その中で、斎藤ら³⁾の研究では添加アルカリを 5kg/m^3 とした ASR モルタルの膨張を抑制するための必要リチウムイオン量は Li/Na モル比 0.4 であったとしており、本実験結果から得られた事前混入による必要リチウムイオン量 Li/Na モル比 0.4 という数値には妥当性があると考えられる。

3.4 リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果

3.4.1 小型供試体への内部圧入

小型供試体（100×H200mm）への内部圧入工は、供試体の膨張率が概ね 1,500 μ に達した促進 188 日目に実施した。圧入した亜硝酸リチウム 40%水溶液の量は Li/Na モル比で 0.4, 0.6, 0.8 となる量とした。内部圧入完了後、再度膨張促進環境に置いた。内部圧入工を実施した小型供試体の促進期間と膨張率との関係を図 3-16 に示す。

亜硝酸リチウムを内部圧入した小型供試体の膨張は、Li/Na モル比 0.6, 0.8 の場合において圧入時点を境に収束しており、内部圧入以後の ASR 膨張が抑制されていることがわかる。それに対し、モル比 0.4 のケースでは圧入後に一旦膨張傾向が横ばいになったものの、409 日目から再び膨張が増加傾向へと転じ、内部圧入直前からさらに 1,500 μ 程度の膨張が進行した。

小型供試体に亜硝酸リチウムを内部圧入した場合の促進期間と動弾性係数との関係を図 3-17 に示す。供試体の動弾性係数は、ASR 膨張が増加し始めるのと同時に低下し始めた。ここで、図 3-16 に示すとおり亜硝酸リチウムを内部圧入することにより ASR 劣化進行が抑制されているため、動弾性係数の経時変化も内部圧入工実施以降は低下せず、ほぼ一定の状態推移すると予測していたが、供試体の ASR 進行と共に低下し続けていた動弾性係数が内部圧入実施を境に増加傾向へ転じる結果となった。この傾向は亜硝酸リチウム圧入量モル比 0.4, 0.6, 0.8 のいずれのケースでも同様に見られた。内部圧入工には供試体に直径 10mm の圧入孔を深さ 150mm まで削孔し、圧入完了後に無収縮グラウト材にて充填するという工程が含まれる。このグラウト材の圧縮強度は 54.2N/mm² であり、供試体コンクリートに比べて高強度で密実な材料である。本実験における動弾性係数は縦振動による共鳴振動数の測定値から算出しており、供試体高さ 200mm のうち、深さ 150mm の範囲に充填されたグラウト材の硬化、強度発現が供試体の動弾性係数に影響を与えた可能性が考えられる。Li/Na モル比 0.4, 0.6, 0.8 の範囲において、亜硝酸リチウムの添加量による動弾性係数の変化の傾向に違いは見られていない。

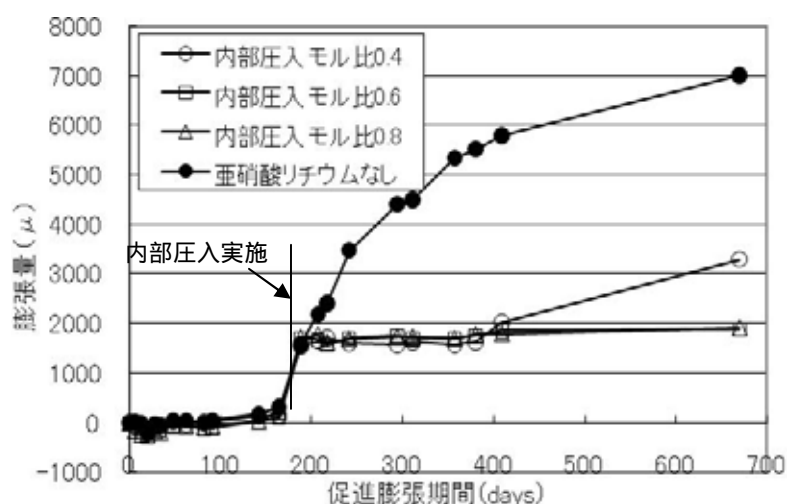


図 3-16 亜硝酸リチウムを内部圧入した小型供試体の膨張率

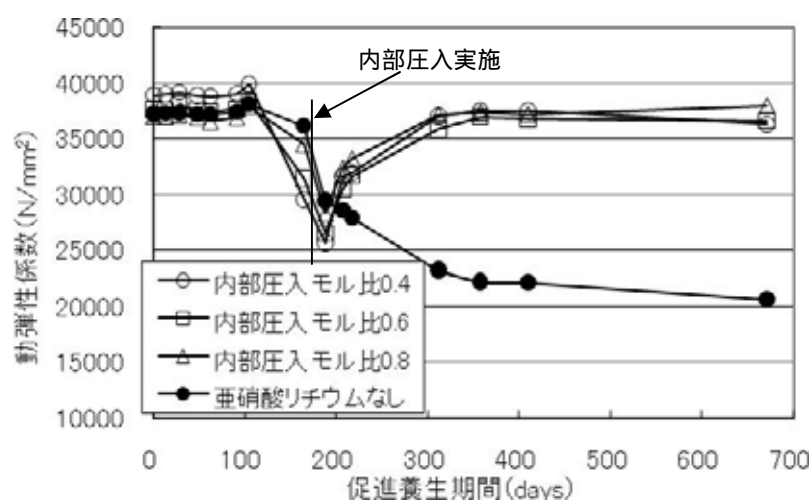


図 3-17 亜硝酸リチウムを内部圧入した小型供試体の動弾性係数

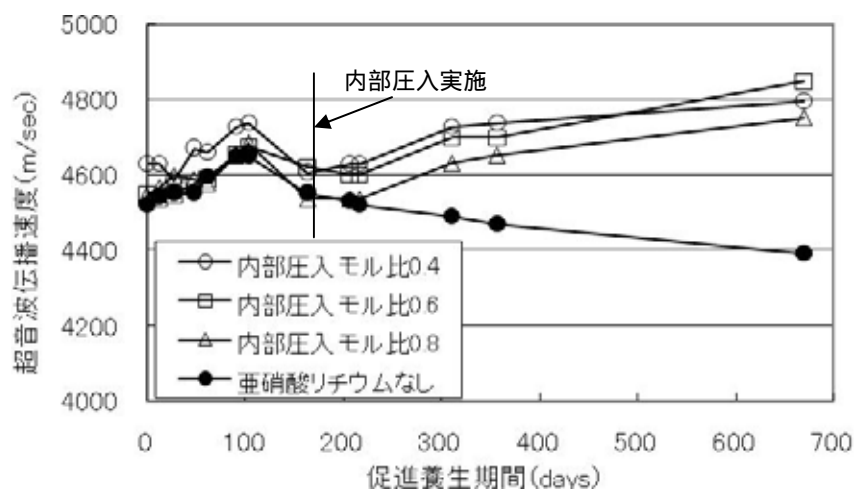


図 3-18 亜硝酸リチウムを内部圧入した小型供試体の超音波伝搬速度

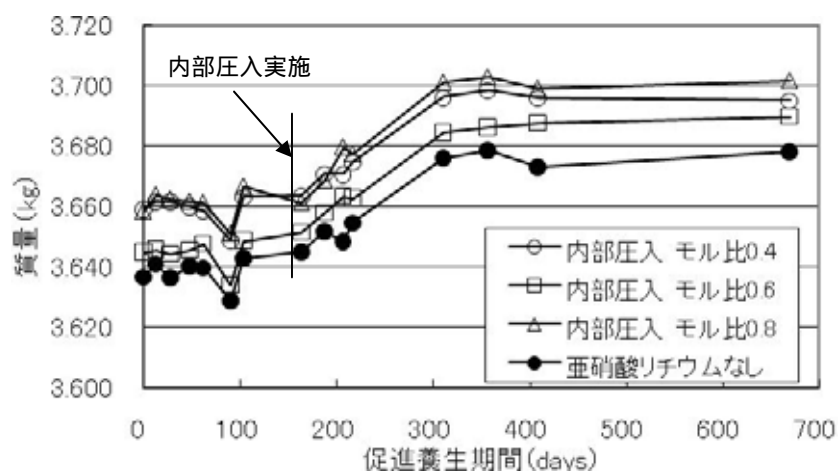


図 3-19 亜硝酸リチウムを内部圧入した小型供試体の質量変化

小型供試体に亜硝酸リチウムを内部圧入した場合の促進期間と超音波伝播速度との関係を図 3-18 に示す。供試体の超音波伝播速度は、ASR 膨張が増加し始めるのと同時に低下し始めた。その後、亜硝酸リチウムを内部圧入していない基準供試体は 670 日後までの間、単調に低下し続けた。それに対し亜硝酸リチウムを内部圧入した供試体は、内部圧入実施を境に増加傾向へと転じている。これも動弾性係数の結果と同様に、圧入孔充填のグラウト材の影響が考えられる。Li/Na モル比 0.4, 0.6, 0.8 の範囲において、亜硝酸リチウムの添加量による超音波伝播速度の変化の傾向に違いは見られていない。ASR 劣化が十分に進行してひび割れをゲルが満たすことにより、ASR 劣化コンクリート中の超音波伝播速度はある時点を境に増加に転じることがあるとされているが、今回の実験の範囲内では亜硝酸リチウムを添加していない供試体において超音波伝播速度が増加に転じる状況は認められなかった。

小型供試体に亜硝酸リチウムを内部圧入した場合の促進期間と供試体質量との関係を図 3-19 に示す。供試体の質量変化の傾向は亜硝酸リチウム圧入の有無にかかわらず類似しており、いずれも促進開始後 164 日から 311 日の間に質量の増加が認められる。この期間は、図 3-16 に示したとおり、亜硝酸リチウムを圧入していない供試体の膨張率が顕著に増加した期間と一致する。すなわち、アルカリシリカゲルの吸水作用によって供試体の質量が増加したものと考えられる。しかし、亜硝酸リチウムを内部圧入し、以後の膨張が収束しているケースにおいても、亜硝酸リチウムの圧入量にかかわらず同様の質量増加傾向が認められる。このことから、亜硝酸リチウム内部圧入によりコンクリート中のアルカリシリカゲルは非膨張性生成物へと性質を変えるものの、その生成物による吸水作用は継続している可能性がある。すなわち、リチウムイオンの作用により生成した非膨張性生成物は吸水性を持つものの、吸水による体積膨張を起こさないために、ASR 膨張としては表れないと考えることができる。

本実験において、Li/Na モル比で 0.6, 0.8 となる量の亜硝酸リチウムを内部圧入した場合、亜硝酸リチウムを供給しない基準供試体に比べるといずれのケースでも内部圧入実施以降の ASR 膨張は進行しておらず、動弾性係数および超音波伝播速度も少なくとも低下はしていない。モル比 0.4 で内部圧入したケースは、亜硝酸リチウムを供給しない基準供試体に比べると ASR 膨張を低減しているものの、ASR 膨張抑制効果としてはモル比 0.6, 0.8 のケースよりも劣る。

本実験の範囲内では亜硝酸リチウムを Li/Na モル比で 0.6 以上となる量を内部圧入することにより、ASR 膨張を十分抑制することが可能であるといえる。ただしこれは、実験室内で行った精度良い圧入作業の結果として得られた値である。実際の施工にあたっては、この必要亜硝酸リチウム量モル比 0.6 という数値を基本とし、施工時のコンクリート表面からの漏出、コンクリート内部での亜硝酸リチウム含有状態の濃淡などをロス率として適切に評価して設計圧入量として設定することが重要であると考えられる。

3.4.2 中型供試体への内部圧入

中型供試体（200×200×600mm）への内部圧入工は、供試体表面の ASR によるひび割れが幅 0.2mm 程度にまで進展した自然暴露 385 日目に実施した。このときの供試体表面の膨張ひずみは概ね 2,000 μ 程度であった。圧入した亜硝酸リチウム 40%水溶液の量は現在のリチウムイオン内部圧入工の実施工で一般的に設定されている Li/Na モル比 1.0 となる量⁴⁾とした。内部圧入完了後、再び自然暴露環境に置いた。亜硝酸リチウムを供給しない基準供試体および内部圧入工を実施した中型供試体における促進期間と膨張率との関係をそれぞれ図 3-20、図 3-21 に示す。亜硝酸リチウムを内部圧入した 385 日目を基準とすると、亜硝酸リチウムを供給しない供試体は 385 日目から 511 日目までに 4,000～7,000 μ という大きな膨張を生じているのに対し、内部圧入した供試体の膨張は、内部圧入実施を境に収束に向かっており、内部圧入以後の ASR 膨張が抑制されていることがわかる。

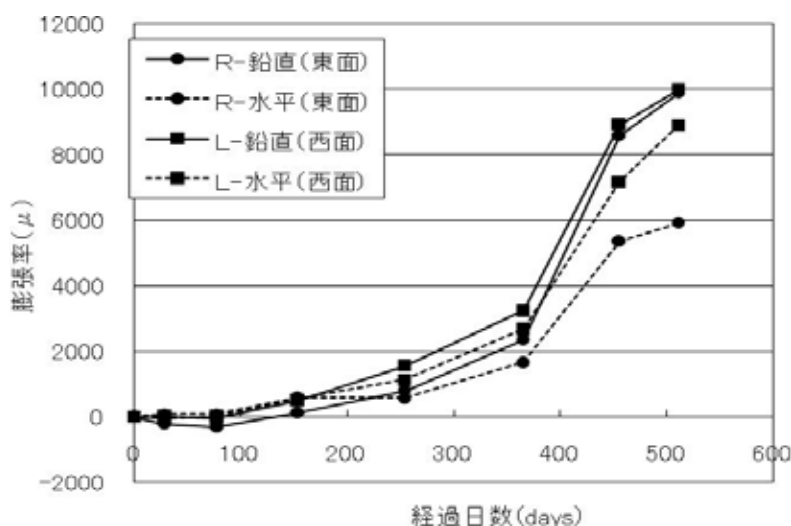


図 3-20 中型供試体の膨張率(亜硝酸リチウム供給なし)

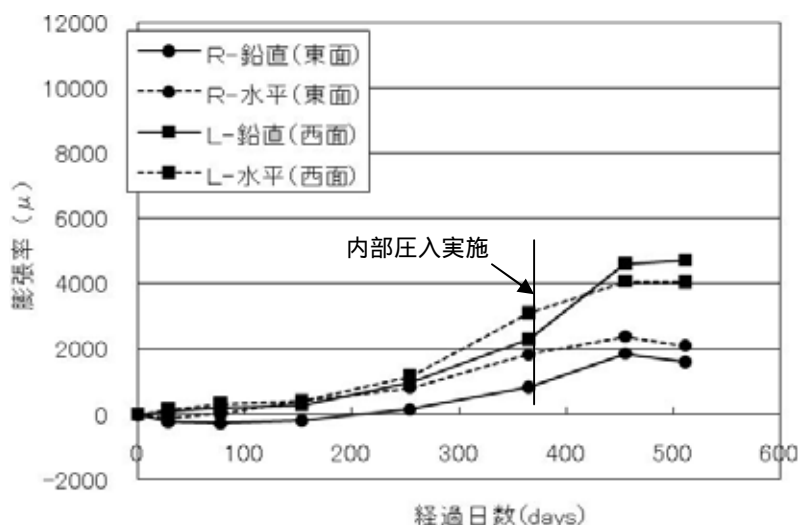


図 3-21 中型供試体の膨張率(亜硝酸リチウム内部圧入)

中型供試体に亜硝酸リチウムを内部圧入した場合の自然暴露期間と超音波伝播速度との関係を図 3-22 に示す。供試体の超音波伝搬速度は、測定を開始した 77 日目以降で単調に低下していることがわかる。これは図 3-20、図 3-21 に示す供試体の膨張傾向と一致しており、供試体の ASR が進行して内部の微細ひび割れが増加したことにより超音波伝搬速度が低下したことを示していると考えられる。亜硝酸リチウムを内部圧入していない基準供試体は 511 日目まで単調に低下し続けた。それに対し亜硝酸リチウムを内部圧入した供試体は内部圧入実施を境にほぼ横ばいとなっており、ASR 進行によるコンクリート内部のひび割れ進展が抑制されたことを示唆している。

ここで、図 3-18 に示した小型供試体（ $100 \times H200\text{mm}$ ）の超音波伝搬速度の推移をみると、内部圧入実施を境に伝搬速度が増加する傾向が認められた。図 3-22 に示した中型供試体（ $200 \times 200 \times 600\text{mm}$ ）の結果をみると、内部圧入実施を境に僅かに増加傾向を示しているものの、ほぼ一定となっている。内部圧入工を実施した後の供試体の超音波伝搬速度には圧入孔充填のグラウト材が影響を与えていると考えられるが、供試体体積に対しグラウト材の占める割合が小型供試体（0.8%）よりも中型供試体（0.3%）のほうが小さいため、中型供試体の超音波伝搬速度に対するグラウト材の影響は少なかったものと考えられる。

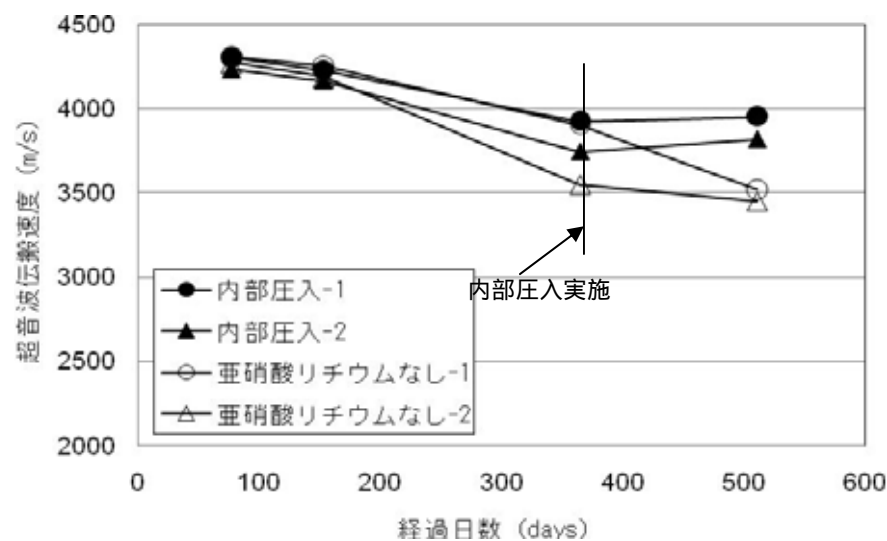


図 3-22 中型供試体の超音波伝搬速度

3.4.3 大型供試体への内部圧入

大型供試体（1000×1000×2000mm）への内部圧入工は，供試体表面の ASR によるひび割れが幅 0.2mm 程度にまで進展した自然暴露 385 日目に実施した。このときの供試体表面の膨張ひずみは概ね 3,000 μ 程度であった。圧入した亜硝酸リチウム 40%水溶液の量は現在のリチウムイオン内部圧入工の実施工で一般的に設定されている Li/Na モル比 1.0 となる量⁴⁾とした。内部圧入完了後，再び自然暴露環境に置いた。亜硝酸リチウムを供給しない基準供試体および内部圧入工を実施した大型供試体のコンクリート表面における促進期間と膨張率との関係をそれぞれ図 3-23，図 3-24 に示す。亜硝酸リチウムを内部圧入した 385 日目を基準とすると，亜硝酸リチウムを供給しない供試体は，385 日目から 511 日目までに 2,000～3,000 μ という大きな膨張を生じているのに対し，内部圧入した供試体の膨張は，内部圧入実施を境に収束しており，内部圧入以後の ASR 膨張が抑制されていることがわかる。

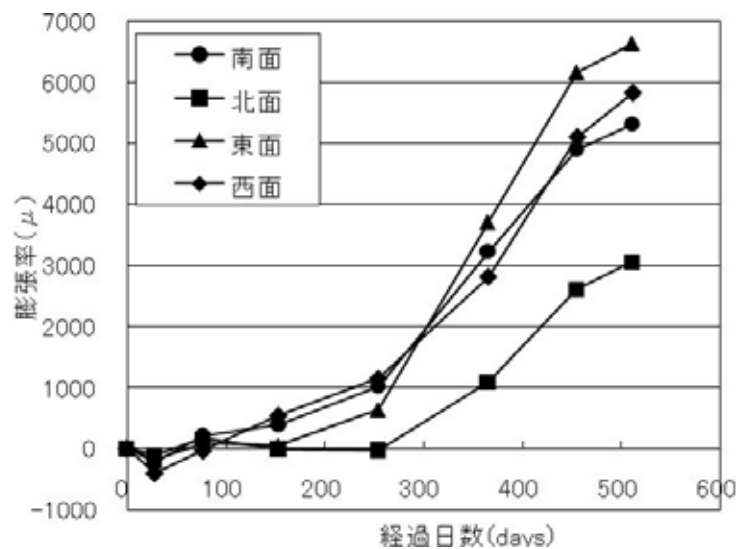


図 3-23 大型供試体の膨張率(亜硝酸リチウム供給なし)

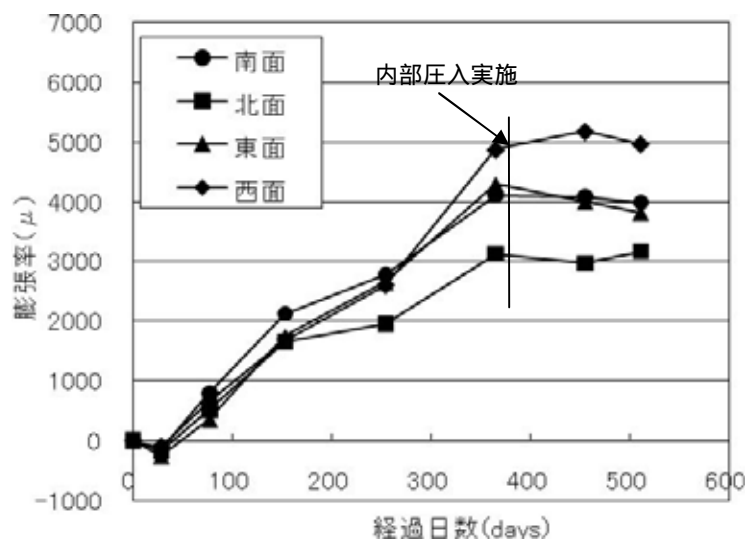


図 3-24 大型供試体の膨張率(亜硝酸リチウム内部圧入)

次に、大型供試体内の鉄筋に貼り付けたストレインゲージ（図 3-9 参照）により測定したコンクリート内部における膨張率の推移を図 3-25 に示す。亜硝酸リチウムを内部圧入した 385 日目を基準とすると、亜硝酸リチウムを供給しない供試体は、385 日目から 511 日目までに 800 ～ 1,500 μ の膨張を生じているのに対し、内部圧入した供試体の膨張は、内部圧入実施を境にほぼ横ばいまたは僅かに収縮傾向を示しており、内部圧入以後の ASR 膨張が抑制されていることがわかる。同一の供試体の膨張傾向を示す図 3-23、図 3-24 と比べると、供試体表面の膨張率よりも供試体内部の膨張率のほうが変化が小さい。これはコンクリート内部の膨張力が拘束され、解放されずに蓄積されていることを示すものと考えられる。

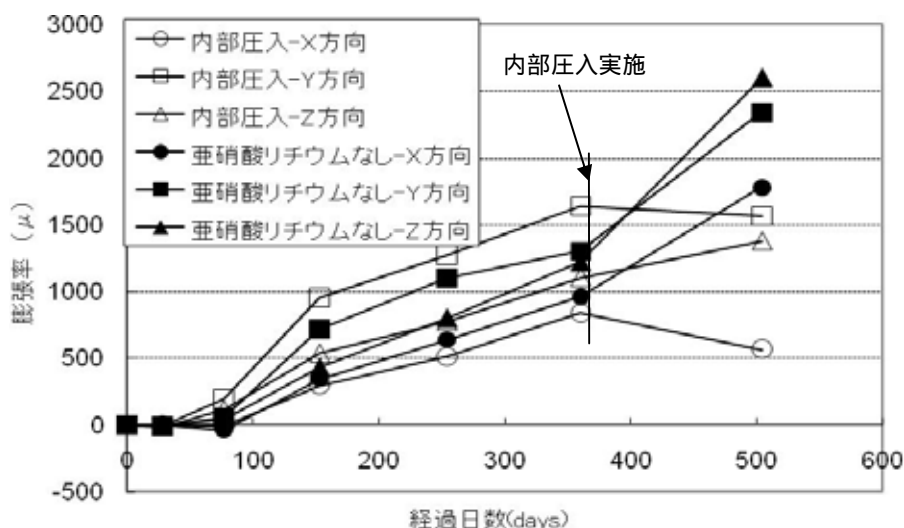


図 3-25 大型供試体内部の膨張ひずみ(ストレインゲージ)

大型供試体に亜硝酸リチウムを内部圧入した場合の自然暴露期間と超音波伝播速度との関係を図 3-26 に示す。供試体の超音波伝搬速度は、測定を開始した 77 日目以降で単調に低下していることがわかる。これは図 3-23～図 3-25 に示す供試体の表面および内部の膨張傾向と一致しており、供試体の ASR が進行して内部の微細ひび割れが増加したことにより超音波伝搬速度が低下したことを示していると考えられる。亜硝酸リチウムを内部圧入していない基準供試体は 511 日目まで単調に低下し続けた。それに対し亜硝酸リチウムを内部圧入した供試体は内部圧入実施を境にほぼ横ばいとなっており、ASR 進行によるコンクリート内部のひび割れ進展が抑制されたことを示唆している。

ここで、内部圧入実施を境に超音波伝搬速度が増加する傾向が認められた小型供試体（100 × H200mm；図 3-18）に対し、図 3-26 に示した大型供試体（1000 × 1000 × 2000mm）では内部圧入実施を境に僅かに増加傾向を示しているものの、ほぼ横ばいとなっている。これは図 3-22 に示した中型供試体（200 × 200 × 600mm）の結果と一致する。小型、中型および大型供試体の超音波伝搬速度測定結果から、内部圧入工を実施した後の供試体の超音波伝搬速度には圧入孔充填のグラウト材が影響を与えるものの、その影響の度合いは供試体の体積に対するグラウト

材の割合によって異なるといえる。大型供試体の削孔は実施工と同じ条件（20mm ,L=800mm , 500mm 間隔）で実施しており，このときの供試体体積に対するグラウト材の割合は0.1%である。本実験の範囲内では，供試体体積に占めるグラウト材の割合が0.3%以下となる条件ではグラウト材が超音波伝搬速度に与える影響は小さく，実構造物にリチウムイオン内部圧入工を実施した後のASR劣化進行の評価方法として超音波伝搬速度が適用できると考えられる。

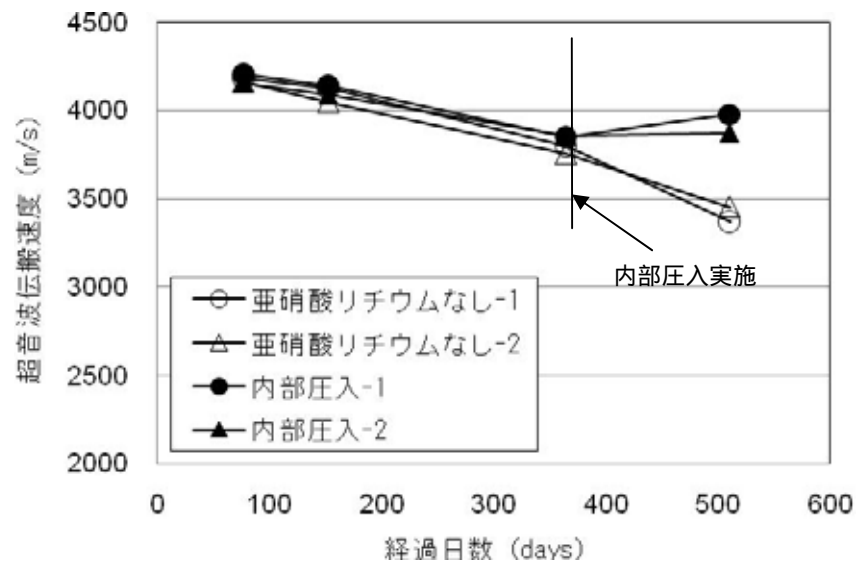


図 3-26 大型供試体の超音波伝搬速度

3.5 リチウムイオンの供給方法の相違が ASR 抑制効果に与える影響

小型供試体に対し亜硝酸リチウムを事前混入した場合と内部圧入した場合における促進期間と膨張量との関係を図 3-27 に示す．亜硝酸リチウムを事前混入した場合，Li/Na モル比で 0.4 となる量で ASR 膨張を十分抑制していることがわかる．それに対し，亜硝酸リチウムを内部圧入した場合，Li/Na モル比 0.4 となる量では圧入後の膨張量は依然として増加傾向を示し，モル比 0.6 以上で ASR 膨張を十分抑制できる結果となった．このことから，反応性骨材，アルカリ量，促進環境が同一条件のコンクリートであっても，亜硝酸リチウムの供給方法を事前混入とするか内部圧入とするかによって ASR 膨張を抑制するための必要量が異なることがわかる．

リチウムイオンの ASR 抑制メカニズムを Na^+ と Li^+ とのイオン交換によるゲルの化学組成変化によるものと仮定すると，亜硝酸リチウムを事前混入した場合，リチウムイオン存在下のコンクリート中で骨材周囲にアルカリシリカゲルが生成し，それが吸水膨張する前にリチウムと反応して非膨張性ゲルへと変質したと推察される．それに対し亜硝酸リチウムを内部圧入した場合には，コンクリート中で生成したアルカリシリカゲルが吸水膨張し，コンクリートに膨張を生じさせた段階でリチウムイオンを供給することとなる．このためリチウムの作用対象となるアルカリシリカゲルの生成量，比表面積も大きく，事前混入の場合よりも多くのリチウムイオン量が必要となると推察される．また，事前混入ではリチウムイオンを満遍なくコンクリート中に分布させることができるのに対し，内部圧入ではコンクリート全体へのリチウムイオンの均一な浸透が容易でなく，供給効率が劣ることも必要リチウム量を増大させている要因となっていると考えられる．

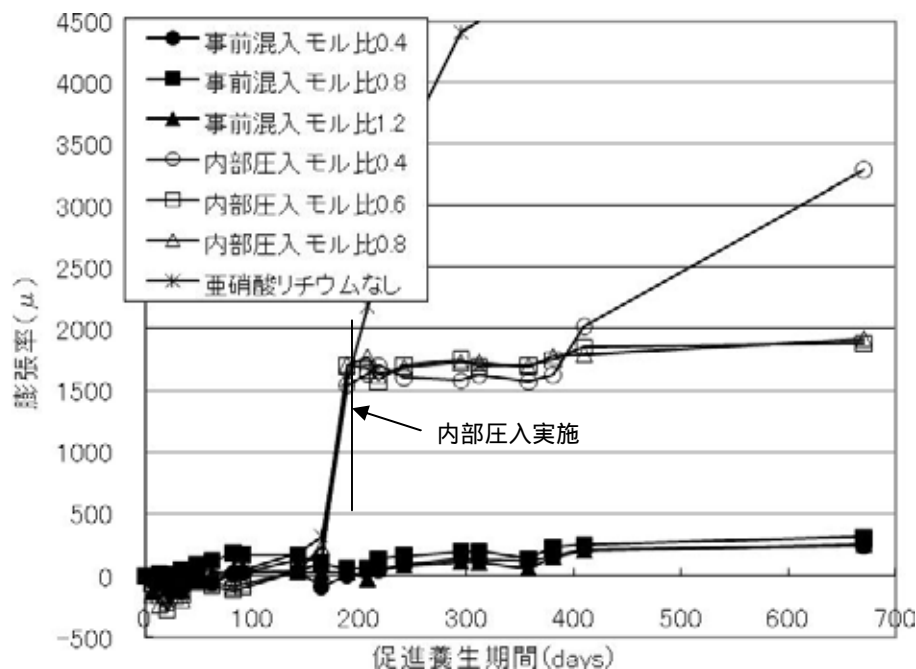


図 3-27 小型供試体の膨張率 (事前混入および内部圧入)

3.6 ひび割れのないコンクリートへの内部圧入

コンクリートの ASR 劣化が顕在化する前に予防保全的にリチウムイオン内部圧入工を適用することを想定し、小型供試体を促進環境下に置いて 1 ヶ月経過した時点で内部圧入工を実施した。内部圧入時点での供試体表面にひび割れは発生していない。圧入した亜硝酸リチウム 40% 水溶液の量は Li/Na モル比で 0.19, 0.26, 0.69 となる量とした。内部圧入完了後、再度膨張促進環境に置いた。内部圧入工を実施した小型供試体の促進期間と膨張率との関係を図 3-28 に示す。

亜硝酸リチウムを内部圧入しない供試体の膨張率は促進期間 670 日で 7,000 μ にまで到達しているのに対し、Li/Na モル比 0.69 となる量の亜硝酸リチウムを内部圧入したケースの促進 670 日間での膨張率は 260 μ であり、ASR 膨張が抑制されていることがわかる。Li/Na モル比 0.19 および 0.26 となる量の亜硝酸リチウムを内部圧入したケースの促進 670 日間での膨張率は、内部圧入しないケースの 46% および 19% にまで低減されている。しかし、その膨張率はそれぞれ 3,200 μ , 1,300 μ にまで到達しており、ASR 膨張抑制効果としてはモル比 0.69 のケースよりも劣る。本実験の範囲内では、ひび割れが発生する前のコンクリートに対し、亜硝酸リチウムを Li/Na モル比で 0.69 となる量を内部圧入することにより、ASR 膨張を十分抑制することが可能であるといえる。

ここで、モル比 0.69 となる量の亜硝酸リチウムをひび割れのない小型供試体に内部圧入するのに要した時間は 500 時間であった。これは、体積 $1.57 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ のコンクリートに 0.04kg の亜硝酸リチウムを内部圧入するのに 500 時間を要したということである。しかし実際の構造物の施工では、1 箇所の圧入孔から少なくとも 1.0kg 以上の亜硝酸リチウムを内部圧入することが多いため、ひび割れのないコンクリートへの内部圧入は実施工における施工日数としては現実的でないと考えられる。ASR で劣化したコンクリート中の亜硝酸リチウムの浸透経路としては、ひび割れ内の浸透、コンクリートマトリックス中への圧力や濃度による拡散、骨材周辺への吸着などが複合的に関係しているものと推察される。それに対し、ひび割れのないコンクリートへ内部圧入する場合にはこれらの浸透経路で最も支配的であると考えられるひび割れ内の浸透が期待できないため、内部圧入に要する時間が膨大となるものと考えられる。

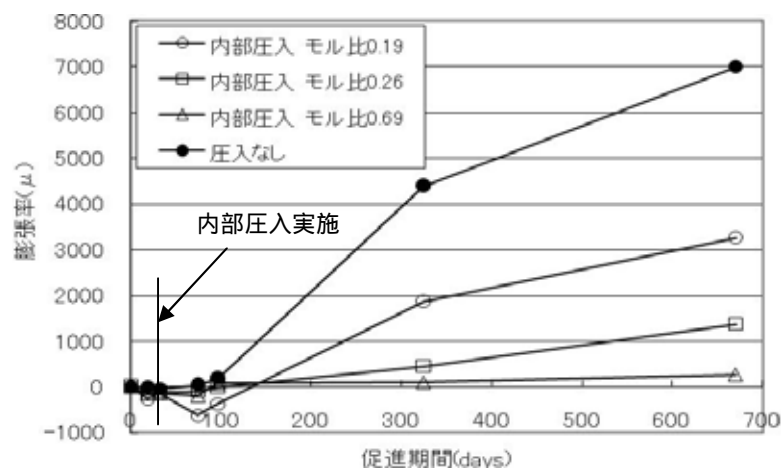


図 3-28 ひび割れのない小型供試体に亜硝酸リチウムを内部圧入したときの膨張率

3.7 内部圧入における削孔の影響

内部圧入工の施工には、ダイヤモンドコアドリルにてコンクリートに小径（10～20mm）の圧入孔を削孔する工程が含まれる。ここで、ASRにより劣化して膨張が進行しているコンクリートに削孔を行った時点で膨張圧が緩和される可能性がある。そこで、小型供試体および中型供試体を用いて内部圧入工における削孔の影響を検討した。

小型供試体（100×H200mm）に対して行った10mm、深さ150mmの削孔がASR膨張ひずみに与える影響を表3-6および図3-29に示す。これらの結果から、ASR膨張が進行しているコンクリートに削孔することによって膨張圧の緩和が認められ、例えば図3-16においてリチウムイオンによるASR膨張抑制効果とみなしていた部分のうち、一部は削孔＋グラウト充填による膨張緩和効果の影響も含まれると考えられる。

ただし、本実験のコンクリート体積に対して削孔の占める割合は0.8%であり、内部圧入工を実際の構造物に適用する際の割合（0.1%程度）と比べて大きく、削孔の影響が実構造物に適用する場合と比較して過大に表れている可能性がある。

表 3-6 小型供試体における削孔の影響(検討ケースと結果)

検討ケース	概要	削孔作業後298日間で生じた膨張量	備考
削孔なし	何も処置せずに促進環境に置いた	3,800 μ	100%とする
削孔＋グラウト	削孔後すぐに無収縮グラウト材を充填し、促進環境に置いた	2,800 μ	削孔なしの74%
削孔のみ	削孔後した後、充填せずにそのまま促進環境に置いた	1,700 μ	削孔なしの45%

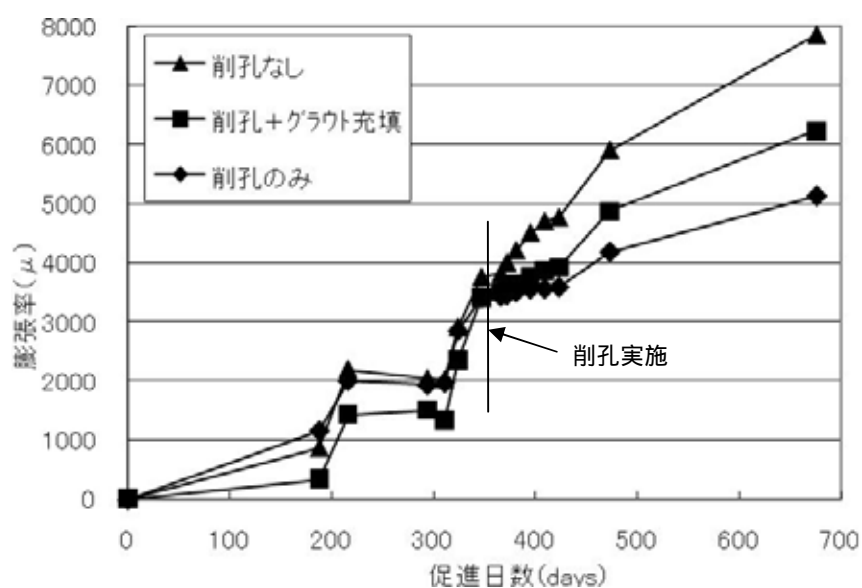


図 3-26 小型供試体における削孔の影響

そこで、中型供試体（200×200×600mm）に対し 10mm、深さ 150mm の削孔を 5ヶ所行ったケースでの削孔の影響について検討した。このケースにおけるコンクリート体積に対して削孔の占める割合は 0.3% となり、内部圧入工を実際の構造物に適用する際の割合（0.1% 程度）に近い。中型供試体に対して行った削孔が ASR 膨張ひずみに与える影響を表 3-7 および図 3-30 に示す。これらの結果からは、コンクリートに削孔することによる膨張圧の緩和が認められない。

以上の結果より、内部圧入工の削孔による膨張緩和作用は認められるものの、その作用が顕著に表れるのは小型供試体のようにコンクリート施工面に対して削孔の占める割合が大きい場合に限られる。したがって、内部圧入工を実際の構造物に適用する際のように施工面に対して削孔の占める割合が小さい場合には削孔による膨張緩和作用はあまり見られず、主としてリチウムイオンによる ASR 抑制効果のみが表れているものと考えられる。

表 3-7 中型供試体における削孔の影響（検討ケースと結果）

検討ケース	概要	削孔作業後146日間で生じた膨張量	備考
削孔なし	何も処置せずに暴露環境に置いた	6,700 μ	100%とする
削孔 + グラウト	削孔後すぐに無収縮グラウト材を充填し、暴露環境に置いた	6,600 μ	削孔なしの99%
内部圧入工	削孔して亜硝酸リチウムを内部圧入し、暴露環境に置いた	700 μ	削孔なしの10%

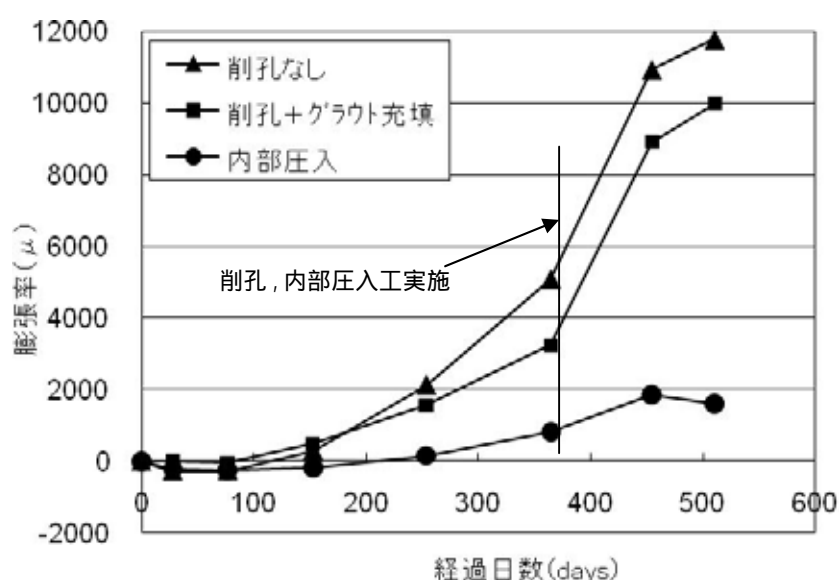


図 3-30 中型供試体における削孔の影響

3.8 内部圧入における注入圧力の影響

リチウムイオン内部圧入工により、コンクリートに削孔した圧入孔から 0.5MPa～1.0MPa 程度の圧力がかかる。リチウムイオン内部圧入工は既に ASR 劣化が進行しているコンクリート構造物に適用されるため、内部圧入工によってもたらされる注入圧力が、コンクリート内部に発生しているひび割れを助長し、押し広げる可能性が考えられる。そこで、内部圧入工による注入圧力がコンクリートの膨張ひずみに与える影響について検討を行った。

供試体は ASR で劣化して幅 0.1mm 程度のひび割れが発生している小型コンクリート供試体（100×H200mm）6 体とし、供試体に 10mm、深さ 150mm の圧入工を削孔した後、亜硝酸リチウム 40% 水溶液を Li/Na モル比 0.4～0.8 となる量で内部圧入した。内部圧入直前と内部圧入完了直後の供試体膨張ひずみを測定した結果を図 3-31 に示す。

内部圧入工を実施した供試体において圧入直前と直後の膨張ひずみを比較すると、6 体中 4 体で圧入直後の膨張ひずみが増大していた。増加したひずみは最少で 15 μ 、最大でも 95 μ であった。図 3-16 に示したとおり、亜硝酸リチウムを圧入しない ASR コンクリートは 7,000 μ を越す膨張率に達している。この膨張率に比べると、内部圧入による膨張ひずみの増分は極めて少量であるといえる。内部圧入工の注入圧力によりコンクリートの膨張ひずみは僅かに増大するものの、リチウムイオンを内部圧入することによる膨張抑制効果（メリット）の前ではその僅かな膨張ひずみの増大（リスク）は無視してもさしつかえないと考えられる。

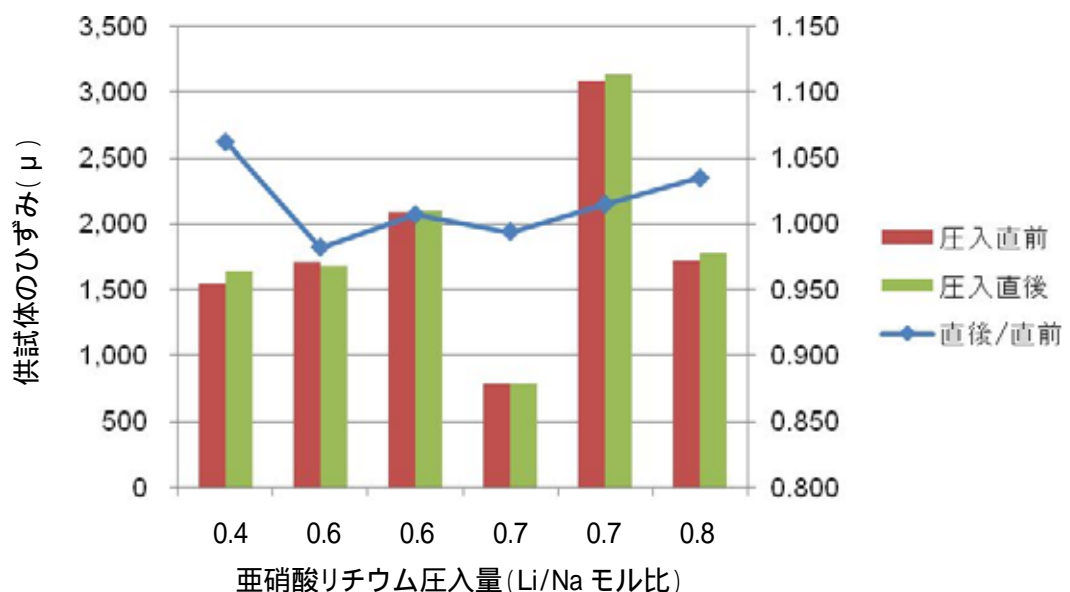


図 3-31 内部圧入工の注入圧力による膨張ひずみの変化

3.9 本章のまとめ

本章では、ASR 劣化したコンクリートに対してリチウムイオン内部圧入工を適用したときの ASR 抑制効果を検討するために実施した供試体実験結果をとりまとめた。まず、反応性骨材を用いた ASR コンクリート供試体に対し、亜硝酸リチウムをコンクリート練混ぜ段階で事前混入したケースにおける ASR 抑制効果を検討した。次に、ASR 劣化が顕在化したコンクリート削孔して亜硝酸リチウムを内部圧入したケースにおける ASR 抑制効果を検討し、事前混入のケースとの比較を行うことにより、亜硝酸リチウムの供給方法の相違が ASR 膨張抑制効果に与える影響について検討した。また、内部圧入により亜硝酸リチウムを ASR コンクリートに供給する場合において、以後の ASR 膨張を抑制するために必要となる亜硝酸リチウム量を求めるとともに、内部圧入工における圧入孔の削孔による膨張緩和作用について検討した。さらに、内部圧入工における注入圧力が膨張ひずみに与える影響について検討を加えた。

以下に、本章の範囲内で得られた主な結果を示す。

- (1) 反応性骨材として安山岩を使用した小型 ASR コンクリート供試体（100×H200mm）において、コンクリート練混ぜ段階で亜硝酸リチウムを混和剤として事前混入（Li/Na モル比 0.4，0.8，1.2）し、温度 40℃，湿度 95%以上の環境下にて 670 日間膨張促進した場合、いずれの混入量の供試体においても ASR による膨張は発生しなかった。このことから、亜硝酸リチウムをモル比 0.4 以上の混入量にて事前混入することにより、ASR 膨張を抑制することができる。
- (2) 小型供試体（100×H200mm）打設後、温度 40℃，湿度 95%以上の環境下にて ASR 膨張を促進させ、供試体表面に幅 0.2mm 程度のひび割れが発生した時点（膨張率 1,500 μ 程度）で亜硝酸リチウムを内部圧入（Li/Na モル比 0.4，0.6，0.8）して再び促進環境に置いた場合、モル比 0.6 および 0.8 にて内部圧入したケースでは圧入後の膨張が収束しており、ASR 膨張が抑制されている状況が示された。それに対し、モル比 0.4 にて内部圧入したケースでは圧入後も膨張率が上昇傾向を示しており、ASR 膨張の抑制効果としては不十分であった。このことから、内部圧入により亜硝酸リチウムをコンクリートに供給する場合、ASR を抑制するためにはモル比 0.6 以上の亜硝酸リチウム量が必要であるといえる。
- (3) 上記の(1)および(2)の結果より、コンクリートの配合、反応性骨材の種類、膨張促進環境など、同一条件のコンクリートであっても、亜硝酸リチウムの供給方法を事前混入とするか内部圧入とするかによって、ASR 膨張を抑制するための亜硝酸リチウム必要量が異なった。その理由として、亜硝酸リチウムを事前混入した場合にはリチウムイオン存在下のコンクリート中でゲルが生成し、それが吸水膨張する前にリチウムと反応して非膨張性ゲルへと変質すると推察されるのに対し、内部圧入した場合には、ゲルが十分に吸水膨張してコンクリートに膨張を生じさせた段階でリチウムイオンを供給することとなるため、リチウムの作用対象となるゲルの生成量、比表面積も大きく、事前混入の場合よりも多くのリチウムイオン量が必要となると推察される。また、事前混入に比べて内部圧入ではコンクリート全体供給効率が劣ることも一因であると考えられる。

- (4) 中型供試体 (200×200×600mm) および大型供試体 (1000×1000×2000mm) を用い、自然暴露により ASR 膨張を進行させ、供試体表面に幅 0.2mm 程度のひび割れが発生した時点(膨張率 2,000 μ または 3,000 μ 程度) で Li/Na モル比 1.0 となる亜硝酸リチウム量を内部圧入して再び自然暴露を継続した場合、いずれの供試体においても圧入後の膨張が収束しており、ASR 膨張が抑制されている状況が示された。
- (5) 事前混入、内部圧入いずれの場合に対しても、超音波伝搬速度試験および動弾性係数試験により ASR 劣化進行の状況およびリチウムイオンによる ASR 抑制効果を評価することができた。ただし、内部圧入前後の超音波伝搬速度または動弾性係数の推移により ASR 抑制効果を評価する場合、対象コンクリート体積に対する圧入孔のグラウト材の割合が大きいときにはグラウト材による影響により各測定値が過大に表れる傾向がある。
- (6) 小型供試体 (100×H200mm) 打設後、温度 40℃、湿度 95%以上の環境下にて ASR 膨張を促進させ、供試体表面にまだひび割れが発生しない段階で亜硝酸リチウムを内部圧入 (Li/Na モル比 0.19, 0.26, 0.69) して再び促進環境に置いた場合、モル比 0.69 にて内部圧入したケースでは圧入後の膨張が表れておらず、ASR 膨張が抑制されている状況が示された。ただし、この圧入には 500 時間を要しており、ひび割れのないコンクリートへの内部圧入は実施工における施工日数としては現実的でないと考えられる。
- (7) 内部圧入工における削孔の工程が、以後の ASR 膨張を緩和する傾向が若干認められた。ただし、この膨張緩和作用が顕著に表れるのは小型供試体実験のようにコンクリート体積に対して削孔の占める割合が大きい場合に限られると推察される。
- (8) 内部圧入工における注入圧力が、圧入直後のコンクリート膨張を増大させる傾向が認められた。しかし、その膨張の増加量は最大でも 95 μ であり、リチウムイオン内部圧入により数千 μ のオーダーで膨張を抑制することに比べると、その量は極めて少量であり、リチウムイオンを内部圧入することによる膨張抑制効果 (メリット) の前ではその僅かな膨張ひずみの増大 (リスク) は無視してもさしつかえないと考えられる。

【参考文献】

- 1) McCoy, W.J., Caldwell, A.G., “A New Approach to Inhibiting Alkali-Aggregate Expansion,”
Journal of the American Concrete Institute, Vol. 22, 1951, pp. 693–706.
- 2) Sakaguchi, Y., Takakura, M., Kitagawa, Hori, T., Tomosawa, F., and Abe, M., “The Inhibiting
Effect of Lithium Compounds on Alkali-Silica Reaction,” Proceedings of the Eighth International
Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, 1989, pp. 229–234.
- 3) Stark, D., Morgan, B., Okamoto, P., Diamond, S., Eliminating or Minimizing Alkali-Silica
Reactivity, SHRP-C-343, National Research Council, Washington, DC, 1993.
- 4) Diamond, S., Ong, S., Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction,
London, United Kingdom, July 1992.
- 5) Durand, B., “More Results About the Use of Lithium Salts and Mineral Admixtures to Inhibit ASR
in Concrete,” Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction,
Quebec, Canada, June 11–16, 2000, pp. 623–632.
- 6) Stark, D., Morgan, B., Okamoto, P., Diamond, S., Eliminating or Minimizing Alkali-Silica
Reactivity, SHRP-C-343, National Research Council, Washington, DC, 1993.
- 7) M.Kawamura and T.Kodera ; CHANGES IN ASR GEL COMPOSITIONS WITH TIME IN
MORTAR PRISMS IMMERSSED IN LiOH SOLUTION , 11th Euroseminar on Microscopy Applied
Building Materials , 2007.6
- 8) 堀孝廣，山崎聡，栢田佳寛：防錆モルタルに関する研究，コンクリート工学論文集，第 5
巻，第 1 号，pp.89-97，1994
- 9) 杉浦章雄，榊原弘幸：亜硝酸リチウム塗布およびモルタル混和時の ASR コンクリート中の
亜硝酸イオン，リチウムイオンの拡散性状について，コンクリート構造物の補修，補強，
アップグレード論文報告集，第 8 巻，pp.179-184，2008.10
- 10) 上田隆雄，小笠原誠一，芦田公伸，七澤章：リチウムイオンの電気化学的浸透による ASR
膨張抑制に関する検討，コンクリート工学年次論文集，Vol.26，No.1, pp.1725-1730, 2004
- 11) 吉田幸弘，上田隆雄，七澤章，芦田公伸：通電時の温度がリチウムイオンの電気化学的浸
透に与える影響，コンクリート工学年次論文集，Vol.27，No.1, pp.1513-1518, 2005
- 12) Kevin J. Folliard, Michael D.A. Thomas, Jason H. Ideker, Bradley East, Benoit Fournier, ; CASE
STUDIES OF TREATING ASR-AFFECTED STRUCTURES WITH LITHIUM NITRATE,
Proceedings of the 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Trondheim, Norway,
2008

第4章 内部圧入によりリチウムイオンを供給されたアルカリシリカゲル

4.1 本章の目的

リチウムイオン内部圧入工は、リチウムイオンが有する ASR 抑制効果に期待した ASR 補修工法である。そのリチウムイオンによる ASR 抑制メカニズムとして、アルカリシリカゲル（以下、ゲルと呼ぶ）中の Na^+ と供給された Li^+ とのイオン交換によるゲルの化学組成変化（非膨張化）^{1)~9)}、シリカ溶解の抑制^{10)~13)}、シリカ再重合の抑制^{14),15)}、生成物間の反発力の抑制^{16),17)}などの諸説が提案されているが、いまだ明らかとなっていない。またこれらの諸説において、ゲル中の元素と添加したリチウムの分布についての研究は少なく、ゲル中の Na^+ と Li^+ とのイオン交換に関する定量的な考察が十分になされていないのが現状である。その理由として、元素分析手法として一般的である EPMA（電子線マイクロアナライザー）の元素分析可能範囲が一般的に B（原子番号 5）から U（原子番号 92）までであり¹⁸⁾、Li（原子番号 3）の分析には適用できないことも一因であると考えられる。そこで、コンクリート分野での適用実績はほとんどないものの、理論上は Li の分析が可能である TOF-SIMS（飛行時間型二次イオン質量分析法）を用いてゲル中の Li の検出を試みることにした。

本章では、リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズムをゲル中の Na^+ と添加された Li^+ とのイオン交換によるゲルの非膨張化と仮定した。先ず内部圧入工によりリチウムイオンを供給されたゲル試料にて電子顕微鏡観察を行い、リチウムイオン供給によるゲルの物理的形狀変化の有無を確認した。次いで同様のゲルを含む薄片研磨試料を作成し、EPMA および TOF-SIMS を用いてゲル中に含まれる各元素の画像マッピングを行い、内部圧入工によりリチウムイオンを供給されたゲルに含まれる元素の定性分析を行った。さらに、リチウムを供給されたゲルと供給していないゲルを試料とし、EPMA および TOF-SIMS を用いてゲル中に含まれる各元素の定量分析を行い、リチウムイオンの内部圧入がゲルの元素組成に与える影響について検討した。

4.2 実験概要

4.2.1 供試体概要

実験に用いた供試体は第3章で取り上げた小型供試体（100×H200mm）とした。供試体の配合を表4-1に示す。反応性骨材として、粗骨材、細骨材ともに北海道産の輝石安山岩を使用した。反応性骨材比率はペシマム試験の結果より細骨材70%、粗骨材50%とした。添加アルカリ量は等価Na₂O量で8kg/m³とした。

供試体の種類はリチウムイオン供給ありと供給なしの各1本とした。使用するリチウム化合物は亜硝酸リチウム（LiNO₂）40%水溶液とし、内部圧入工により供給した。内部圧入工における圧力は0.5MPa、圧入量はLi/Naモル比が0.6となる量とした。内部圧入工は、40、95%RHの促進環境下に置いた供試体表面に幅0.2mm程度のひび割れが発生した時点（ASR膨張ひずみが1,500μ程度）で実施した。実験に用いた供試体の外観を図4-1に示す。図4-1右のリチウムイオン圧入あり供試体外観は、内部圧入完了後に表面のシール材を除去し、ディスクサンダーケレンを行った後の状況を示している。

表4-1 供試体配合

粗骨材 最大寸法 (mm)	W/C (%)	空気量 (%)	s/a (%)	単位量 (kg/m3)						添加アルカリ NaCl
				水 W	セメント C	細骨材		粗骨材		
						反応性	非反応性	反応性	非反応性	
						Sr	Sn	Gr	Gn	
15	63	4.5	45.7	183	290	796 (Sr+Sn)		989 (Sr+Sn)		10.55
						574	239	493	495	



図4-1 供試体外観

4.2.2 アルカリシリカゲル試料の分析方法

内部圧入工によってリチウムイオンが供給されたゲルに物理的形狀変化が生じているか否かを確認するために、リチウムイオン供給なしの供試体および内部圧入工によりリチウムイオンを供給した供試体を載荷により割裂させ、各供試体の破断面における骨材界面付近に生成しているゲルを走査電子顕微鏡（SEM）にて観察した。その後、リチウムイオン供給なしおよびリチウムイオンを内部圧入した供試体から試料を切り出して薄片研磨試料（厚さ $20\mu\text{m}$ 、 $25\text{mm} \times 35\text{mm}$ ）を作製し、先ず偏光顕微鏡観察を行った。次に薄片研磨試料に炭素蒸着を施し、エネルギー分散型電子線マイクロアナライザー（EPMA with EDS、以下、EPMA と呼ぶ）を用いてゲル中の Na、K、Si、Ca の分布状況を定性分析した。

EPMA の分析元素範囲は一般的に B（原子番号 5）から U（原子番号 92）までであり、Li（原子番号 3）の分析には適用できない。そこで、超高真空下で分析対象に Ar および Ga のイオンビームを照射し、そのイオンが対象表面に衝突した際に発生する二次イオンの飛行時間を測定することにより構成元素を検出可能な飛行時間型二次イオン質量分析法（以下、TOF-SIMS [Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectroscopy] と呼ぶ）を用いて Li の検出を試みた。TOF-SIMS の分析元素範囲は理論的に Li の分析を可能とするが、コンクリート分野の分析に適用された実績がほとんどないのが実情である。TOF-SIMS の外観を図 4-2 に示す。TOF-SIMS 分析用試料は EPMA 分析に用いた鏡面研磨薄片試料を用いた。

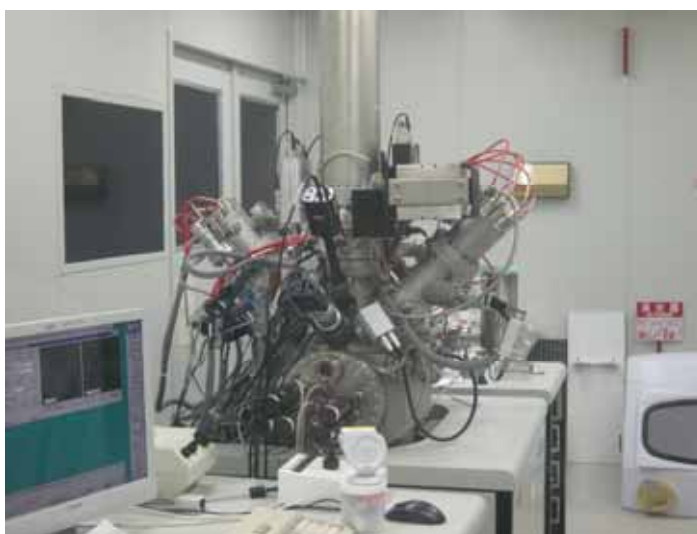


図 4-2 TOF-SIMS 外観

SEM 観察、EPMA 分析および TOF-SIMS 分析用試料として使用した供試体の促進期間と膨張量との関係を図 4-3 に示す。促進環境の下で、両供試体は促進開始から 142 日経過した時点から急激に膨張傾向を示し、リチウムイオン添加なしの供試体は 410 日の時点でおよそ $5,800\mu$ の膨張量に達した。リチウムイオン内部圧入工は供試体の膨張量が概ね $1,500\mu$ に達した 188 日目に実施し、圧入完了後速やかに削孔部を無収縮グラウト材にて充填し、促進環境へと戻した。図 4-3 で示される通り、リチウムイオンを内部圧入する直前では急激に膨張傾向を示して

いたものが内部圧入時点を境に膨張が収束しており、内部圧入工を実施した以降の ASR 膨張が抑制されていることがわかる。促進膨張試験はリチウム内部圧入後 242 日で終了し、それらの供試体から試料を採取して SEM 観察、EPMA 分析および TOF-SIMS 分析を行った。これは、供試体促進開始から 410 日目に相当する。

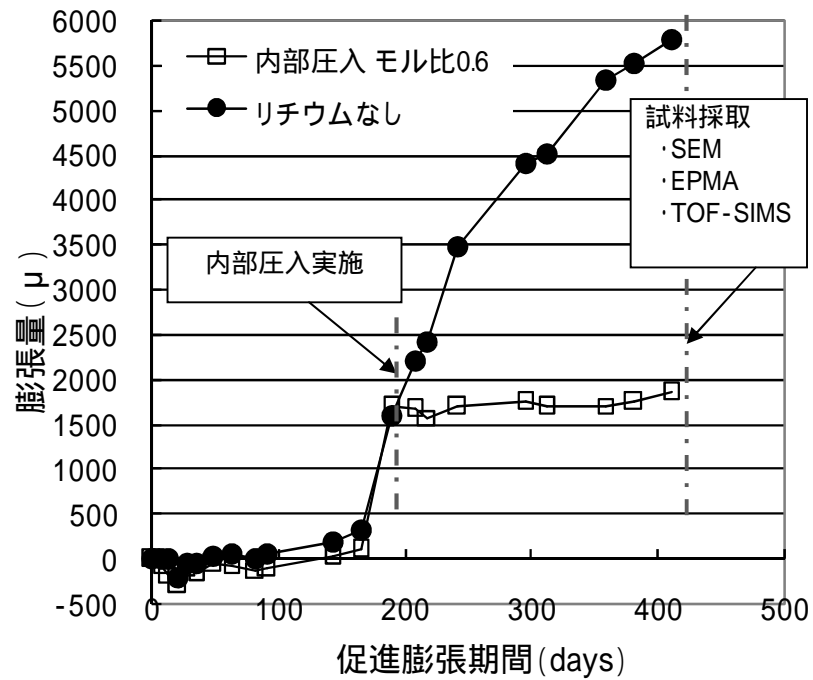


図 4-3 SEM、EPMA、TOF-SIMS 用試料となる供試体の膨張傾向と試料採取時期

4.3 電子顕微鏡(SEM)によるアルカリシリカゲル形状の観察

4.3.1 リチウムイオンを供給していないゲルのSEM観察

リチウムイオンを供給していない供試体の破断面で観察したSEM写真を図4-4～図4-6に示す。コンクリートを割裂させた場合、脆弱な部分から破断するため、SEMではコンクリートの脆弱な部分を観察していることになる。図4-4は安山岩周囲に滲出した非晶質のアルカリシリカゲルを骨材界面外側から望んだ様子を示し、表面の一部が粒状に変化している。図4-5は安山岩界面（反応リム）の非晶質のアルカリシリカゲルで、視野の左下半分は骨材の内側を、右上半分は骨材外側のセメントペーストを示している。ゲルの表面の一部は粒状に変化している。図4-6はアルカリシリカゲルの位置による形状の違いを示しており、右の骨材界面付近に見られるゲル表面は粒状に変化しているのに対し、左の安山岩骨材外側のセメントペーストに近い位置で見られるゲル表面は網目状に変化していることがわかる。

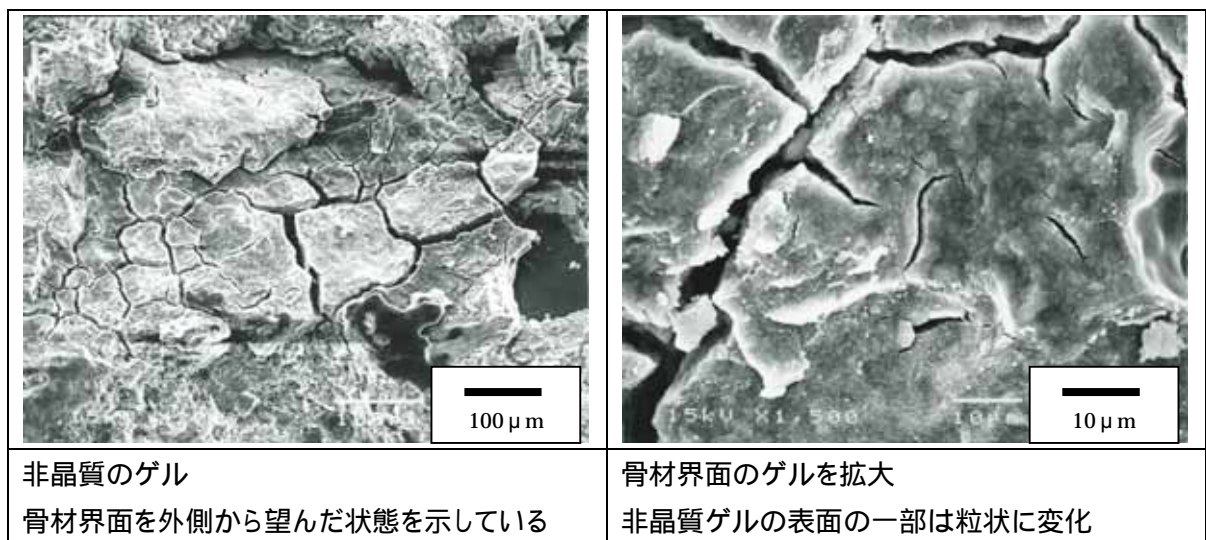


図 4-4 骨材周辺に滲出したアルカリシリカゲル(リチウムイオン供給なし)

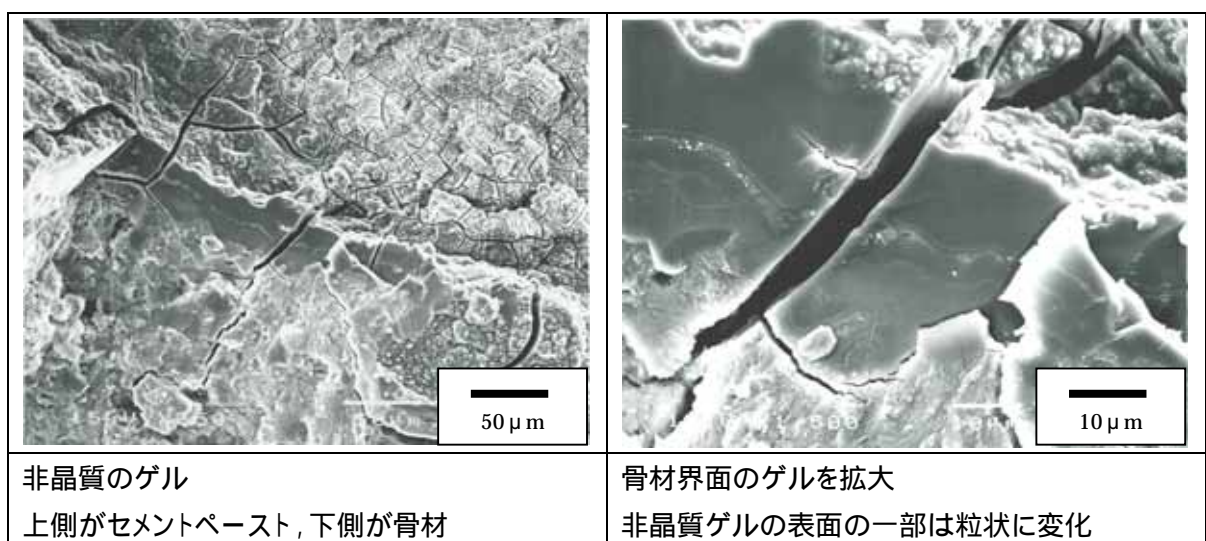


図 4-5 骨材界面(反応リム)のアルカリシリカゲル(リチウムイオン供給なし)

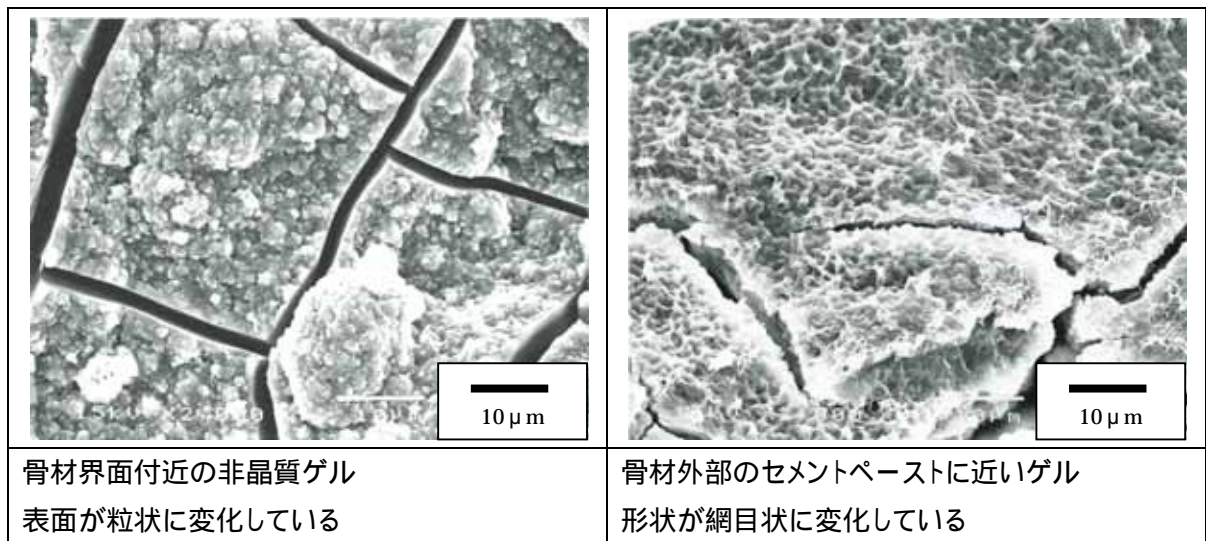


図 4-6 アルカリシリカゲルの位置による形状の違い(リチウムイオン供給なし)

4.3.2 リチウムイオン内部圧入後のゲルの SEM 観察

リチウムイオンを内部圧入した後の供試体の破断面で観察した SEM 写真を図 4-7～図 4-9 に示す。図 4-7 は安山岩周囲に滲出した非晶質のアルカリシリカゲルを骨材界面外側から望んだ様子を示し、右の拡大写真ではゲル表面が網目状に変化している状況がわかる。図 4-8 は安山岩界面の反応リムの断面である。これは典型的な非晶質のアルカリシリカゲルであり、視野の右上半分は骨材の内側、左下半分は骨材外側のセメントペースト部分を示す。図 4-9 は安山岩骨材外側のセメントペーストに近い部分に見られるアルカリシリカゲルで、形状が網目状に変化しているのがわかる。

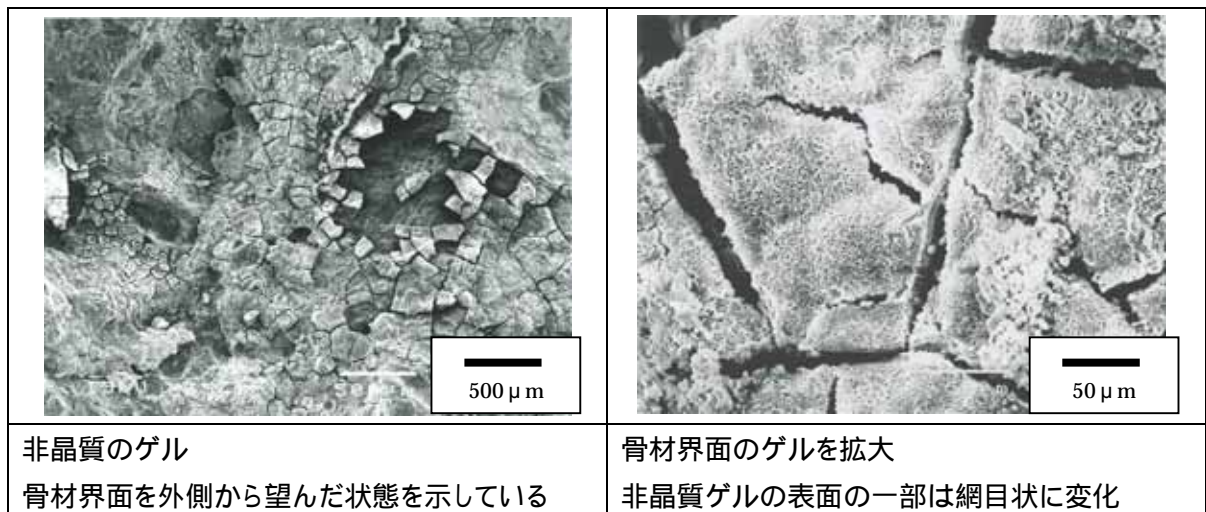


図 4-7 骨材周辺に滲出したアルカリシリカゲル(リチウムイオン内部圧入後)

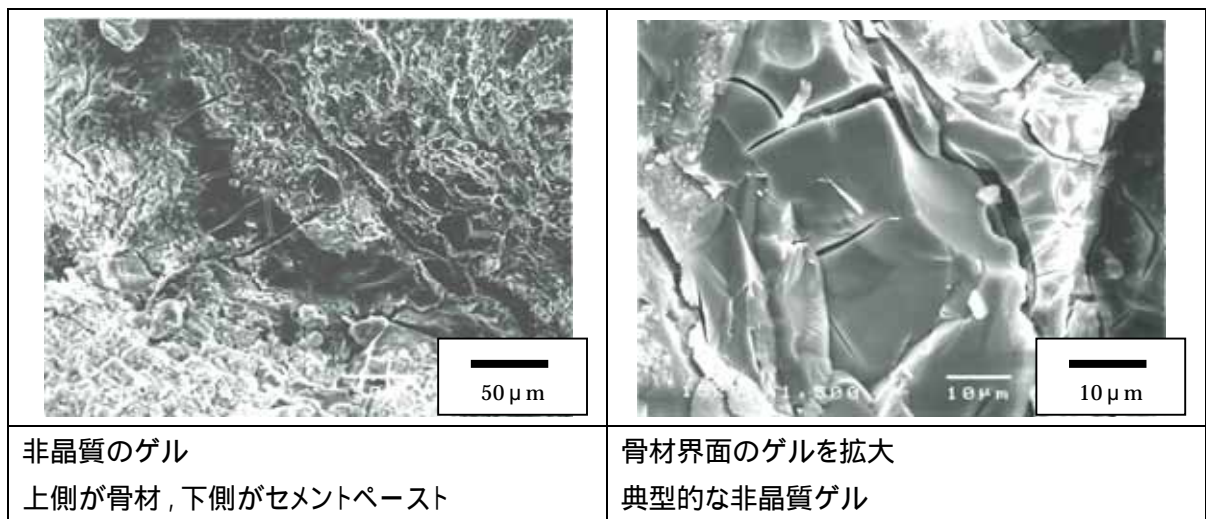


図 4-8 骨材界面(反応リム)のアルカリシリカゲル(リチウムイオン内部圧入後)

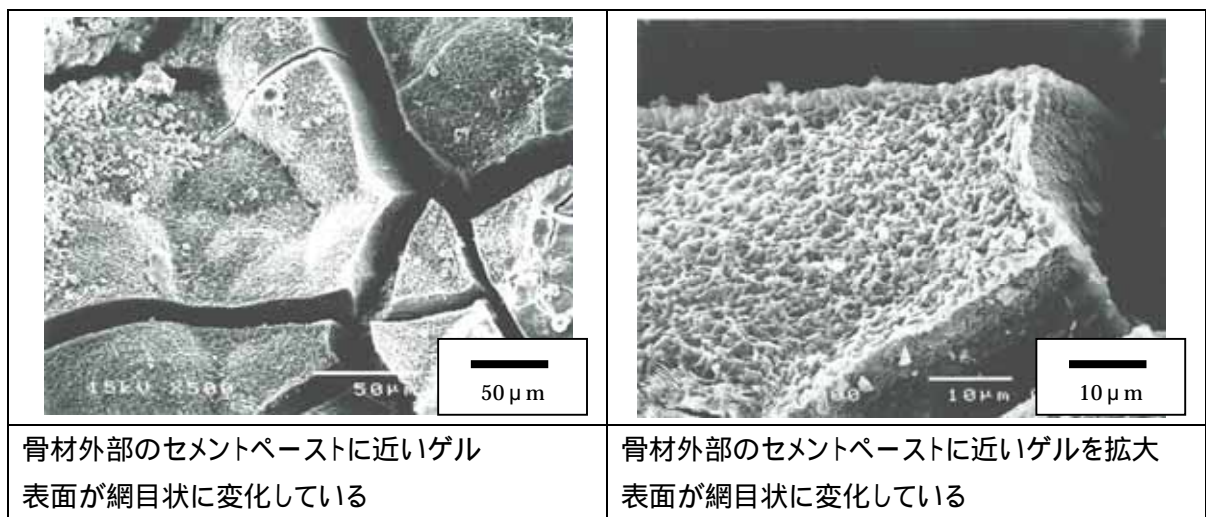


図 4-9 骨材外側のセメントペーストに近い位置のアルカリシリカゲル(リチウムイオン内部圧入後)

4.3.3 リチウムイオンがアルカリシリカゲルの物理的形狀に与える影響

図 4-4～図 4-9 で示した SEM 写真が示すとおり，安山岩骨材の ASR によって生じたアルカリシリカゲルの物理的形狀は，内部圧入によるリチウムイオン供給の有無にかかわらず，反応リム内では非晶質のゲルが生成し，その表面は一部粒状または網目状に変化し，安山岩骨材外側のセメントペースト側では網目状のゲルが見られている．したがって，本試料にて観察した範囲内では，内部圧入によるリチウムイオン供給の有無によるゲルの物理的形態上の変化は認められなかった．

既往の研究において，Mo ら¹⁹⁾は LiOH を添加したモルタル中の反応性骨材周辺の SEM 観察結果として結晶質の生成物質を示し，リチウムイオンの添加によって通常のゲルと異なる非膨張性の物質が生成したものと推定している．ここで，Mo らの研究はリチウムイオンをモルタル練混ぜ時に事前混入した試料を観察したものであるのに対し，本研究では既に ASR により劣化したコンクリートにリチウムイオンを内部圧入した試料の観察を行っている．リチウムイオンを事前混入した場合，リチウムイオン存在下のコンクリートまたはモルタル中で骨材周囲にゲルが生成するものの，それが吸水膨張する前にリチウムイオンと反応して非膨張性ゲルへと変質すると推察される．それに対しリチウムイオンを内部圧入した場合は，コンクリートまたはモルタル中で生成したゲルが吸水膨張し，コンクリートに膨張を生じさせた段階でリチウムイオンを供給することとなる．そのため，内部圧入によりリチウムイオンを添加した場合はゲルの物理的形態変化が見られなかったものと考えられる．

リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズムをゲル中の Na^+ と添加された Li^+ とのイオン交換によるゲルの非膨張化と仮定すると，リチウムイオンを供給する前後でゲルに何らかの変化が生じるものと推察される．ゲルの SEM 観察の結果，内部圧入によるリチウムイオン供給の有無によるゲルの物理的形態上の変化は認められない．それにもかかわらず，図 4-3 に示されたとおり SEM 観察に使用したリチウムイオン内部圧入後の供試体の膨張性は明らかに抑制されていることから，リチウムイオンはゲル内または固化する前のゾル内に浸入し，その中のアルカリと置換してゲルの物理的形態ではなく化学組成を変化させ，ゲルを非膨張性のものに变化させていると推察される．

4.4 EPMA および TOF-SIMS によるアルカリシリカゲル中の元素定性分析

4.4.1 分析用試料

EPMA および TOF-SIMS 分析に用いる試料は、リチウムイオンを供給していない供試体および内部圧入後の供試体より採取したコンクリート片から作製した鏡面研磨薄片（厚さ $20\mu\text{m}$ 、 $25\text{mm}\times 35\text{mm}$ ）とした。試料採取位置は図 4-10 に示すとおり、各供試体 4 箇所ずつとした。

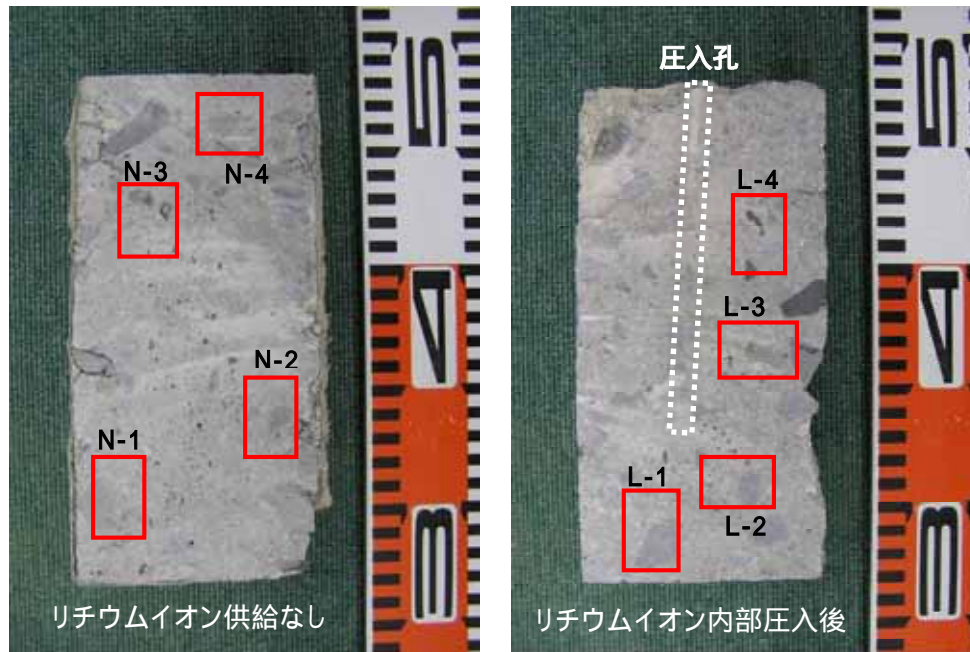


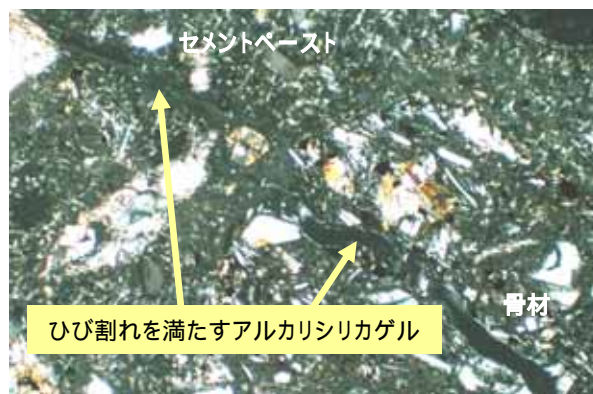
図 4-10 鏡面研磨薄片試料作製位置

リチウムイオンを供給していない供試体および内部圧入後の供試体からそれぞれ 4 枚の鏡面研磨薄片を作製し、先ず偏光顕微鏡観察を行って、EPMA および TOF-SIMS 分析に適する試料を選定した。EPMA および TOF-SIMS 分析に適する試料の基準は、安山岩骨材とセメントペーストの界面付近を観察でき、骨材とセメントペーストに生じたひび割れにアルカリシリカゲルが充填されている箇所とした。偏光顕微鏡観察の結果、リチウムイオン供給なし試料として薄片 N-2 を、リチウムイオン内部圧入後の試料として薄片 L-3 を採用した。薄片 N-2 および L-3 の偏光顕微鏡写真（下方ポーラー、直交ポーラー）を図 4-11～図 4-12 に示す。

リチウムイオンを供給していない薄片 N-2（図 4-11）を見ると、安山岩骨材に反応リムが認められ、骨材からセメントペーストに向かって生じているひび割れの一部にアルカリシリカゲルが見られる。リチウムイオン内部圧入後の薄片 L-3（図 4-12）にも同様に、安山岩骨材に反応リムが認められ、骨材からセメントペーストに向かって生じているひび割れの一部にアルカリシリカゲルが見られる。



(下方ポーラー下で撮影)

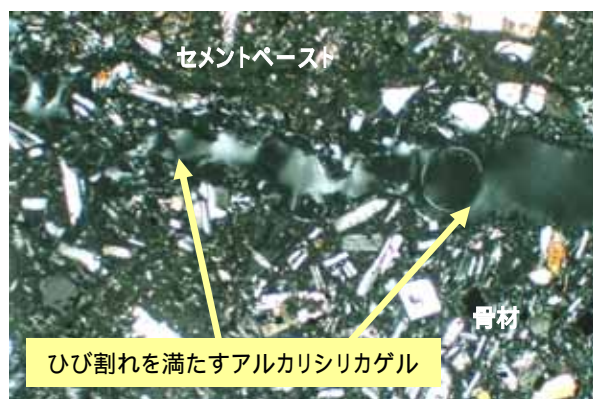


(直交ポーラー下で撮影)

図 4-11 薄片 N-2 の偏光顕微鏡写真(リチウムイオン供給なし)



(下方ポーラー下で撮影)



(直交ポーラー下で撮影)

図 4-12 薄片 L-3 の偏光顕微鏡写真(リチウムイオン内部圧入後)

4.4.2 EPMA による Si, Ca, Na, K の拡大元素マッピング

(1) リチウムイオンを供給していないゲルの EPMA 元素マッピング

薄片 N-2 の視野中のアルカリシリカゲルにて、EPMA による定性分析（拡大元素マッピング）を実施した。このとき、骨材内側および骨材外側に生成したアルカリシリカゲルの相違を確認するために、安山岩骨材とセメントペーストとの界面付近で、かつセメントペーストと骨材を貫通するひび割れを含む範囲を分析位置として選定した。図 4-13 に EPMA による拡大元素マッピング範囲の SEM 写真を示す。

図中の点線を境として視野の左端がセメントペーストで、その右側が安山岩骨材を示す。中央部水平方向にセメントペーストと骨材を貫通するひび割れが見られ、そのひび割れの両側にゲルが認められる。

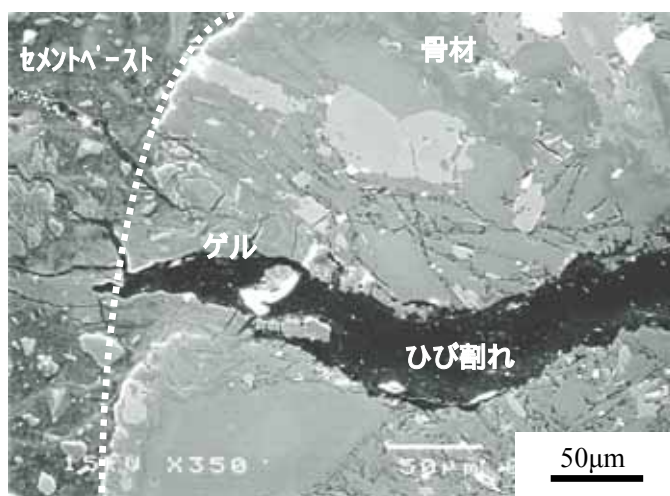


図 4-13 EPMA 元素マッピング実施範囲の SEM 写真(リチウムイオン供給なし)

図 4-13 に示す範囲の EPMA 元素マッピング結果を図 4-14 に示す。マッピングした元素は、ナトリウム[Na]、カリウム[K]、炭素[C]、アルミニウム[Al]、カルシウム[Ca]、酸素[O]、ケイ素[Si]、鉄[Fe]の 8 種類とした。マッピング像の右のカラーバーは元素の含有率を示しており、上方の色ほど含有率が高いことを表している。

セメントペーストと安山岩骨材との境界は、Ca, Si, Al の分布から判断することができる。すなわち、Ca はセメントペースト中に多く含まれ、骨材中に少ないことから、Ca の含有率の高い範囲をセメントペーストの範囲とみなすことができる。また、Si, Al は安山岩骨材に多く含まれ、セメントペースト中に少ないことから、Si, Al の含有率の高い範囲を安山岩骨材の範囲とみなすことができる。

アルカリシリカゲルの主たる構成元素は Si, Na, K などであるため、これらの 3 種類の元素含有率が共通して高い範囲をアルカリシリカゲルの分布とみなすことができる。ひび割れ内の C の含有率が高いのは、薄片試料をスライドガラスに接着した際にひび割れ内に侵入したエポキシ系接着剤の分布を検出したためである。骨材中に着目すると、Al と Ca は斜長石の分布を、K はアルカリ長石の分布を、Fe は磁鉄鉱と輝石の分布を特徴的に示す。

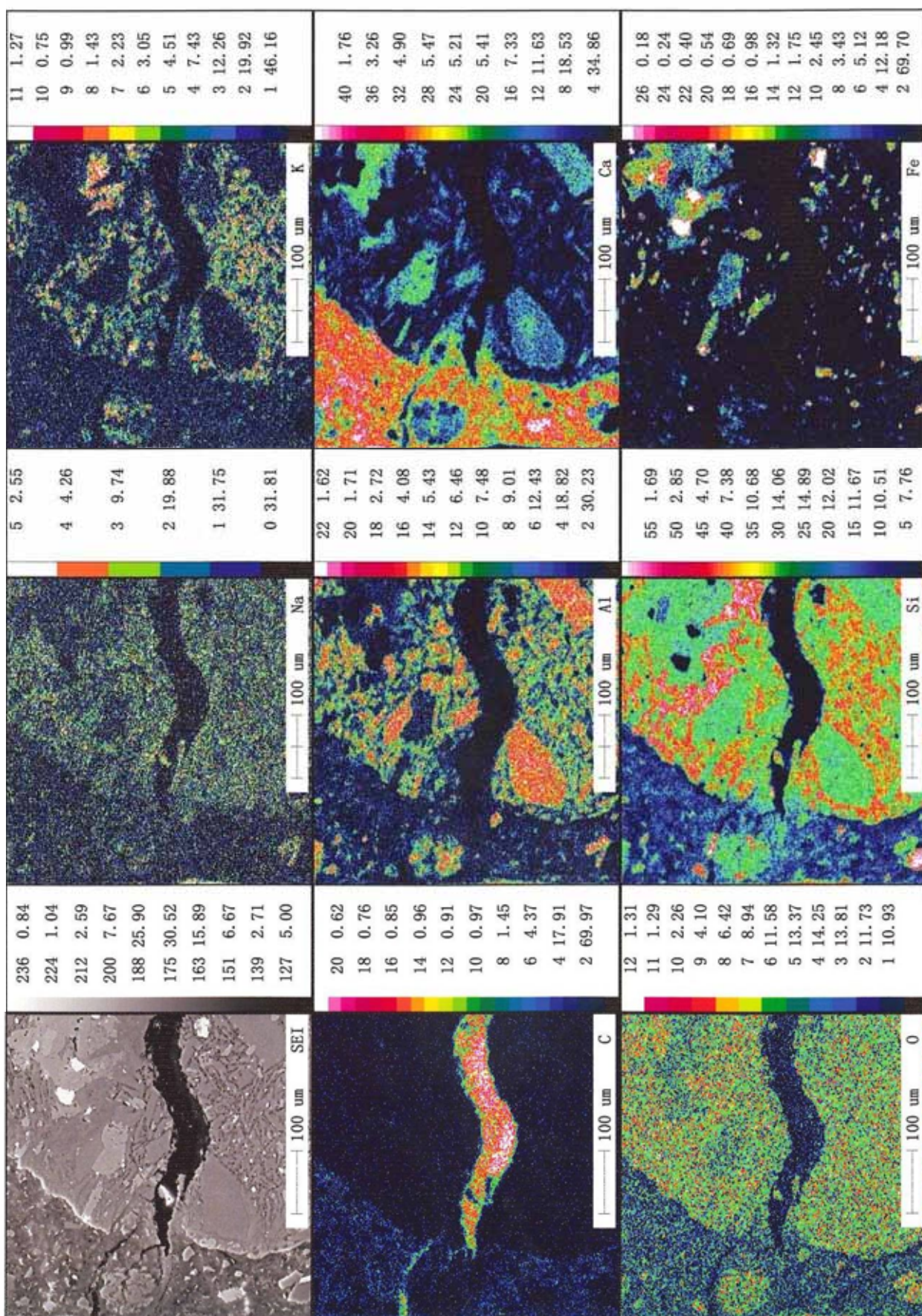


図 4-14 EPMA による元素マッピング (リチウムイオン供給なし)

図 4-14 のマッピング像のうち、特にアルカリシリカゲルに関連する元素である Si , Ca , Na , K の分布を拡大したものを図 4-15 に示す . セメントペースト側のひび割れ部に生成しているアルカリシリカゲルは Ca に富んでおり、セメントペーストから Ca を取り込んでいると考えられる .

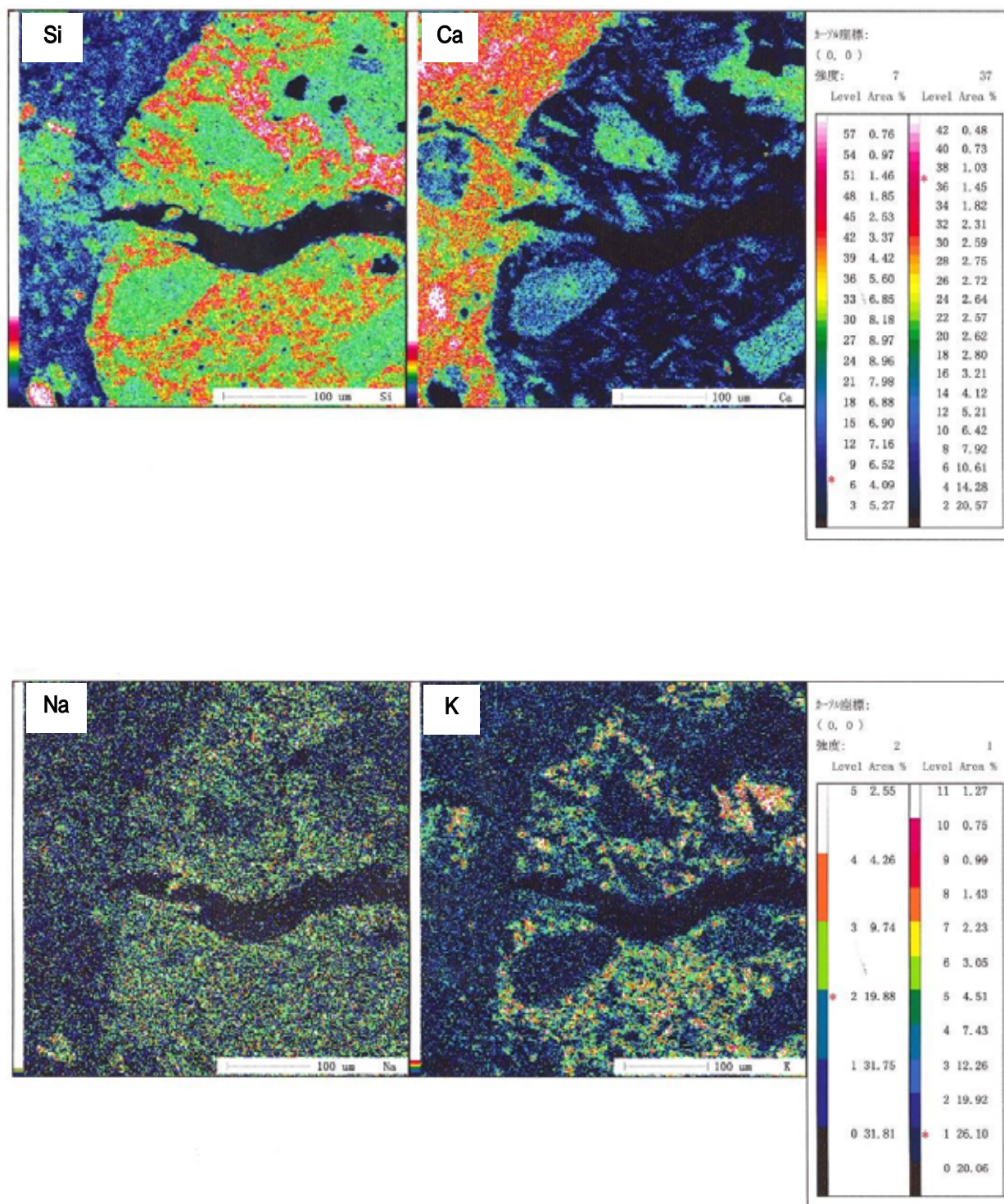


図 4-15 EPMA による Si , Ca , Na および K の元素マッピング (リチウムイオン供給なし)

(2)リチウムイオン内部圧入後のゲルの EPMA 元素マッピング

薄片 L-3 の視野の中で，EPMA による定性分析（拡大元素マッピング）を実施した．このとき，骨材内側および骨材外側に生成したアルカリシリカゲルの相違を確認するために，安山岩骨材とセメントペーストとの界面付近で，かつセメントペーストと骨材を貫通するひび割れを含む範囲を分析位置として選定した．図 4-16 に EPMA による拡大元素マッピング範囲の SEM 写真を示す．

視野の上側がセメントペーストで，下側が安山岩骨材を示す．中央部鉛直方向にセメントペーストと骨材を貫通するひび割れが見られ，そのひび割れの両側にゲルが認められる．

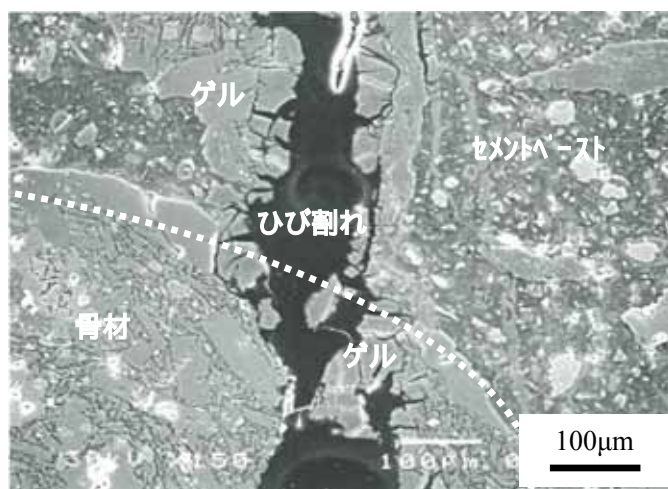


図 4-16 EPMA 元素マッピング実施範囲の SEM 写真(リチウムイオン内部圧入後)

図 4-16 に示す範囲の EPMA 元素マッピング結果を図 4-17 に示す．マッピングした元素は，ナトリウム[Na]，カリウム[K]，炭素[C]，アルミニウム[Al]，カルシウム[Ca]，酸素[O]，ケイ素[Si]，鉄[Fe]の 8 種類とした．マッピング像の右のカラーバーは元素の含有率を示しており，上方の色ほど含有率が高いことを表している．

各元素の分布状況はリチウムイオンを供給していない試料の分析結果（図 4-14）と同様に，セメントペーストと安山岩骨材との境界は，Ca，Si，Al の分布から判断することができる．すなわち，Ca はセメントペースト中に多く含まれ，骨材中に少ないことから，Ca の含有率の高い範囲をセメントペーストの範囲とみなすことができる．また，Si，Al は安山岩骨材に多く含まれ，セメントペースト中に少ないことから，Si，Al の含有率の高い範囲を安山岩骨材の範囲とみなすことができる．

アルカリシリカゲルの主たる構成元素は Si，Na，K などであるため，これらの 3 種類の元素含有率が共通して高い範囲をアルカリシリカゲルの分布とみなすことができる．ひび割れ内の C の含有率が高いのは，薄片試料をスライドガラスに接着した際にひび割れ内に侵入したエポキシ系接着剤の分布を検出したためである．骨材中に着目すると，Al と Ca は斜長石の分布を，K はアルカリ長石の分布を，Fe は磁鉄鉱と輝石の分布を特徴的に示す．

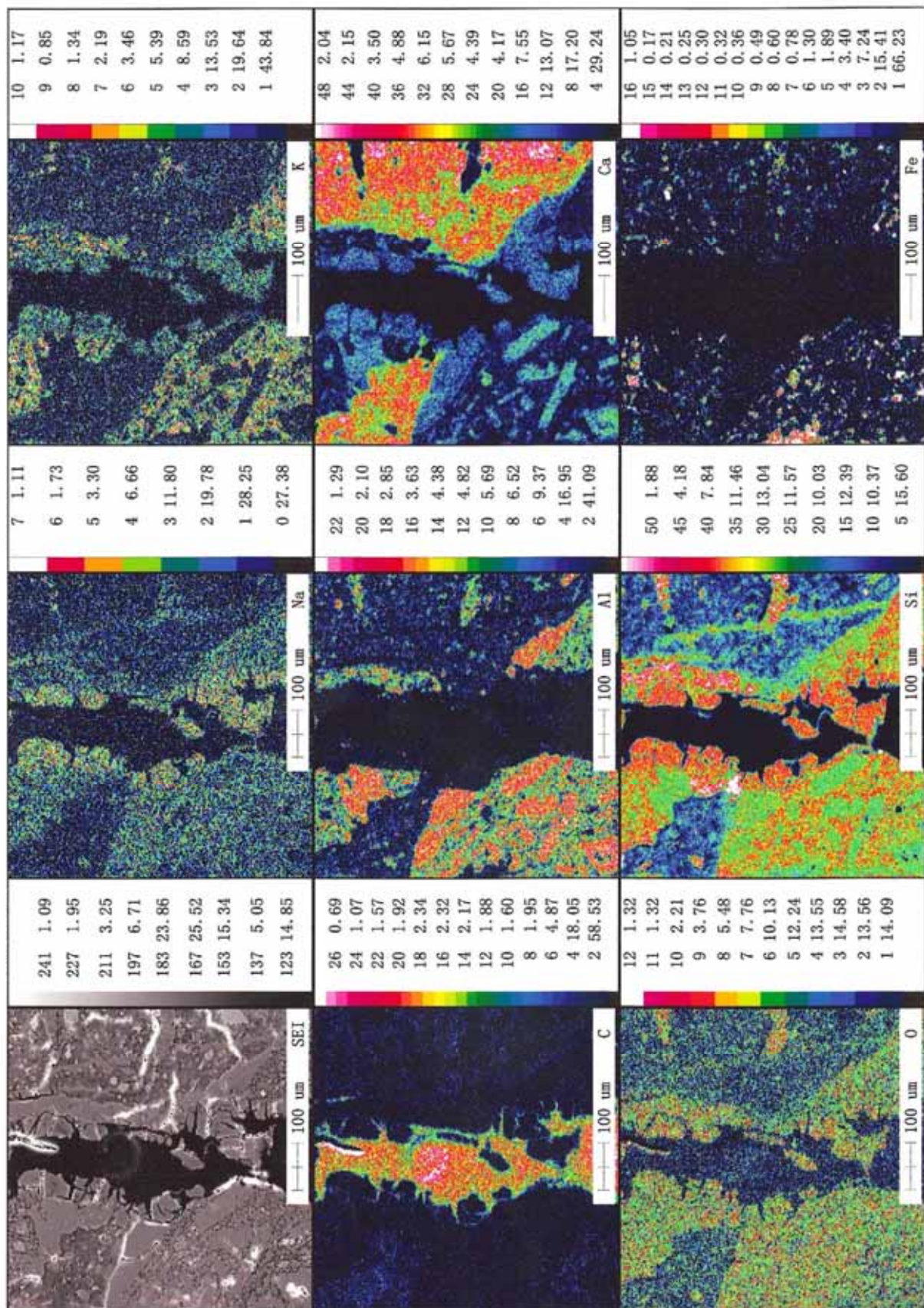


図 4-17 EPMA による元素マッピング (リチウムイオン内部圧入後)

図 4-17 のマッピング像のうち ,特にアルカリシリカゲルに関連する元素である Si ,Ca ,Na , K の分布を拡大したものを図 4-18 に示す .これらの元素の分布からは ,セメントペースト側に位置するゲルと骨材中に位置するゲルの組成の相違は見られない .

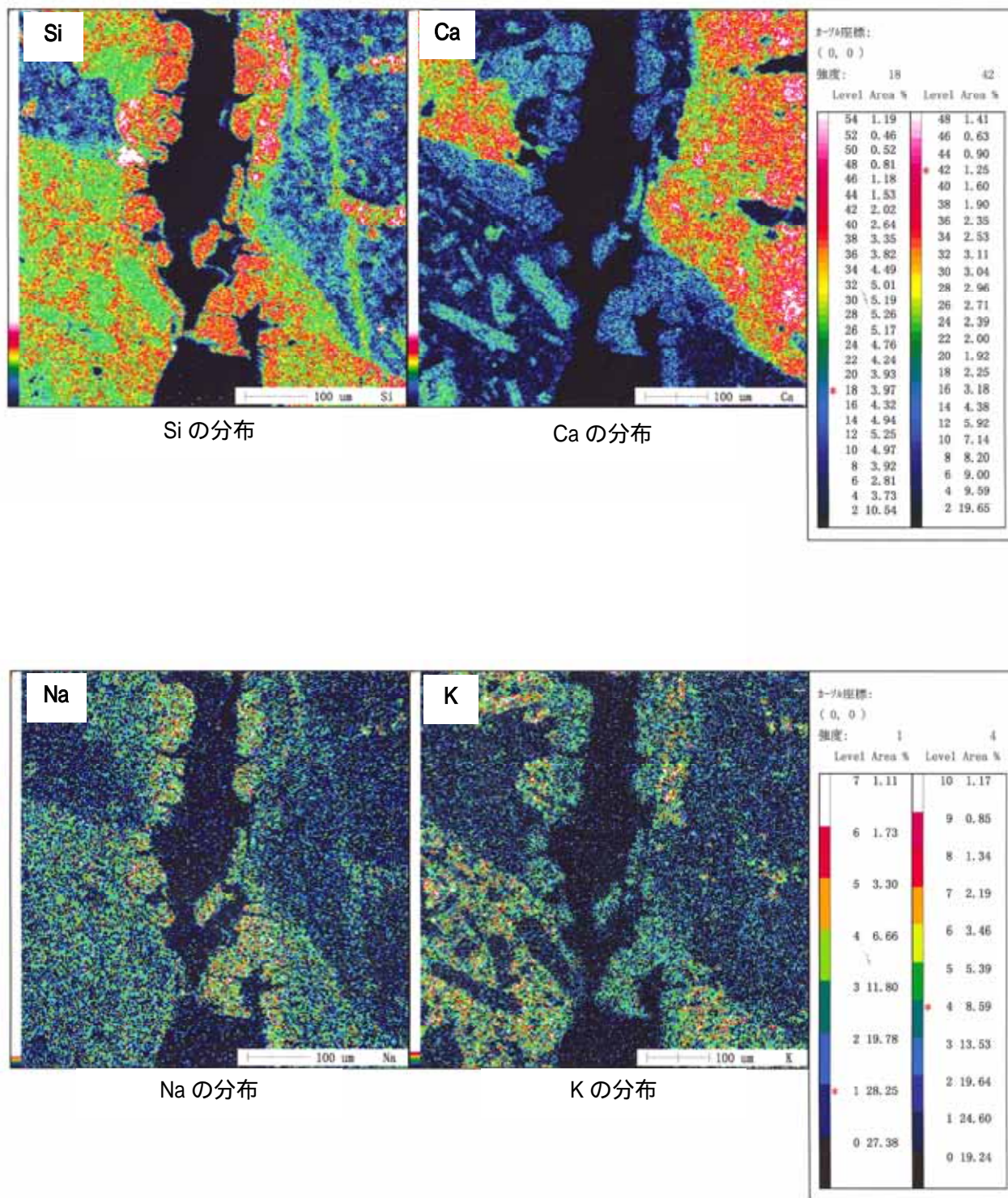


図 4-18 EPMA による Si ,Ca ,Na および K の元素マッピング (リチウムイオン内部圧入後)

4.4.3 TOF-SIMS による Li の拡大元素マッピング

リチウムイオン内部圧入後のゲルの EPMA マッピングを実施した図 4-16 の範囲に対して、TOF-SIMS による元素マッピングを行った結果を図 4-19 に示す。マッピングした元素は、リチウム[Li]、ケイ素[Si]、ナトリウム[Na]、カリウム[K]の 4 種類とした。マッピング像の右のカラーバーは元素の含有率を示しており、上方の色ほど含有率が高いことを表している。

EPMA ではリチウムイオンの検出が不可能であることから、既往の研究においてコンクリート中およびゲル中に存在するリチウムイオンの分布状況を画像化した事例は見受けられない。しかし本研究において、TOF-SIMS を用いることによってリチウムイオンの画像解析が可能であることが示された。図 4-19 の中で Li の分布を示すマッピング像を右のカラーバーと対照させて見ると、他の元素に比べて画像が暗い（含有量が少ない）ことがわかる。コンクリート中には、骨材由来（例えば長石など）のリチウムイオンも存在するが、その量は極めて少量であり、TOF-SIMS マッピングにより画像化されたリチウムイオンは、ほぼすべてが内部圧入工により外部から供給されたものと考えられる。

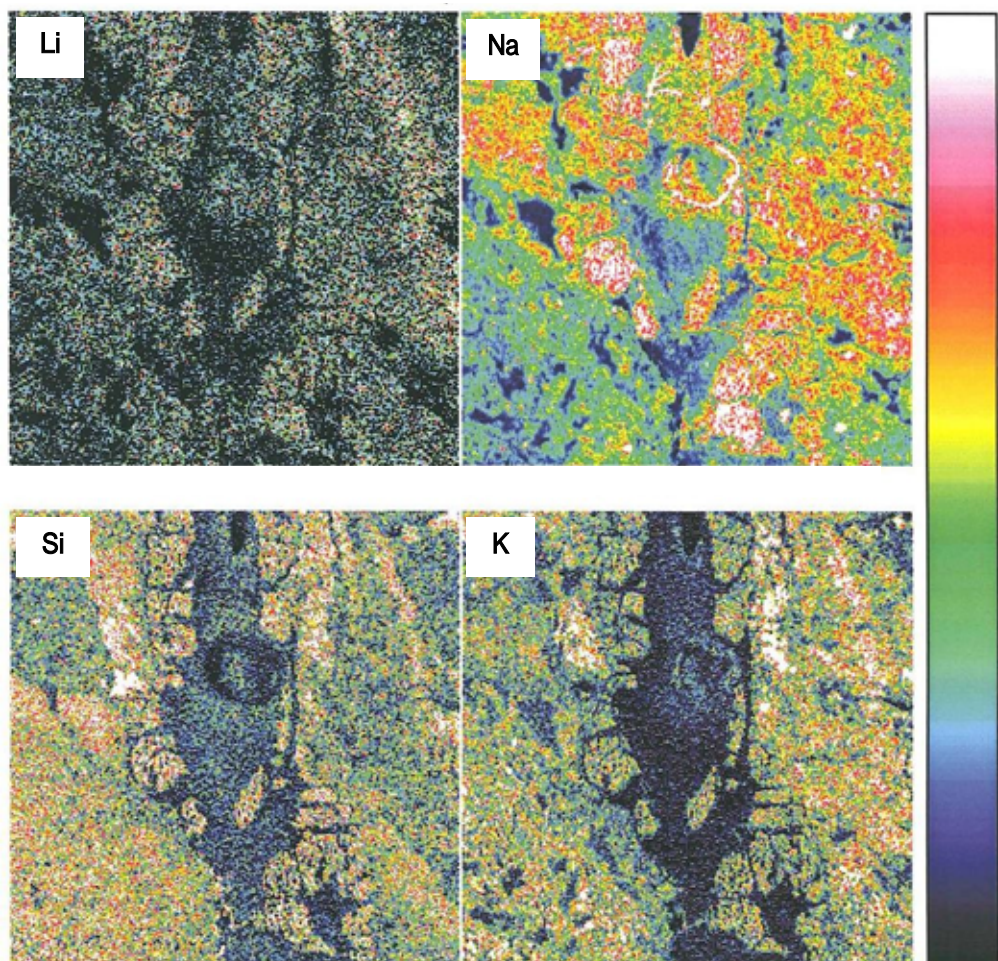


図 4-19 TOF-SIMS による Li, Si, Na および K の元素マッピング（リチウムイオン内部圧入後）

TOF-SIMS による元素マッピングの感度は EPMA のマッピングの感度とは異なり、また検出対象元素のイオン化傾向にも左右されるため、リチウムイオン以外の元素については EPMA による分析結果を用いることとした。図 4-20 に、EPMA による Na のマッピング像と TOF-SIMS による Li のマッピング像を示す。図左の Na マッピング像のうち、実線の楕円で示した部分はアルカリシリカゲルが生成している範囲を示す。これと図右の Li マッピング像とを比較すると、Na の含有量が多い位置に Li も多く存在していることが分かる。このことから、コンクリート中にリチウムイオンを内部圧入することにより、骨材界面付近およびひび割れに生成しているゲル中にリチウムイオンが到達していることが確認できる。また、図右の Li マッピング像において破線の楕円で示した部分の Li の分布をみると、骨材周辺のセメントペースト中にも多くのリチウムイオンが分布していることが分かる。これらのリチウムイオンの分布状況から、内部圧入によるリチウムイオンの移動はコンクリート中のひび割れを介した浸透だけでなく、連続空隙内の浸透またはコンクリートマトリックス中への圧力勾配や濃度勾配による移動などによっても行われるものと推察することができる。

TOF-SIMS による元素マッピングを実施した時期は図 4-3 に示すとおり促進開始から 410 日目であり、このときは既にリチウムイオン内部圧入工による ASR 膨張抑制効果が十分に現れている。リチウムイオンによる ASR 膨張抑制メカニズムを、Na と Li とのイオン交換によるゲルの非膨張化と仮定すると、図 4-20 にて分布状況が示される Li のうち、ゲルの非膨張化に寄与するのはゲルに到達している Li であり、セメントペースト中に分布している Li は、この時点ではゲルの非膨張化には寄与していないと考えられる。

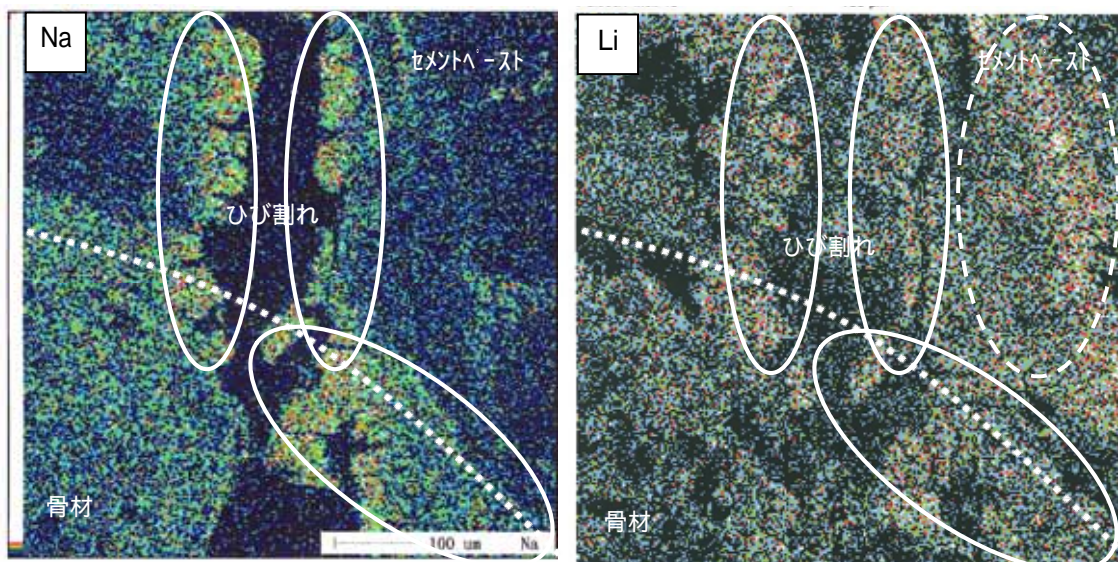


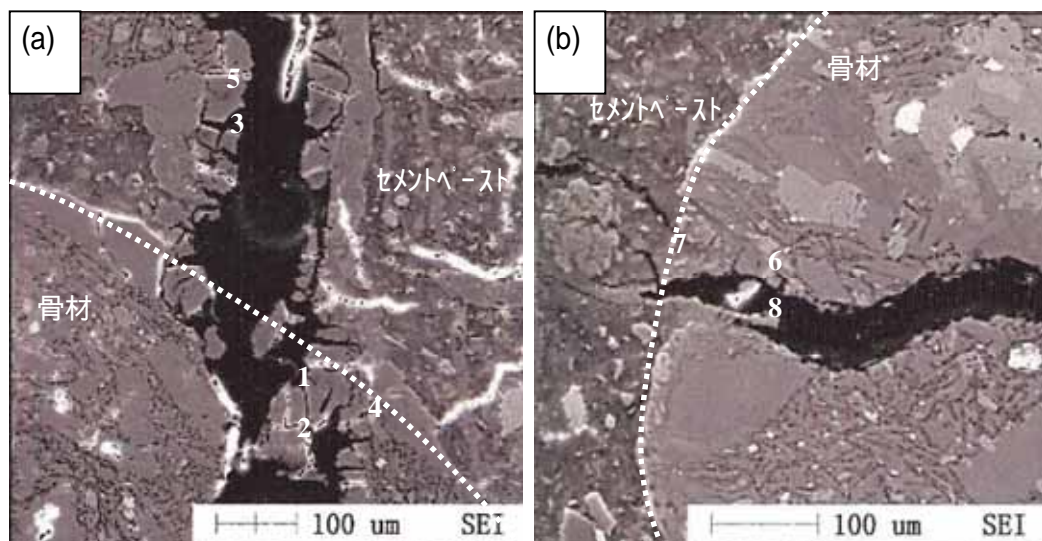
図 4-20 EPMA による Na(左)と TOF-SIMS による Li(右)の元素マッピング

4.5 EPMA および TOF-SIMS によるアルカリシリカゲル中の元素定量分析

4.5.1 定量分析位置

リチウムイオン内部圧入後のゲルに含まれる Na と Li の比率を定量的に把握するために、EPMA および TOF-SIMS による元素の定量分析を行った。分析用試料は EPMA および TOF-SIMS による元素マッピングに使用した鏡面研磨薄片試料とした。図 4-21 に元素の定量分析を行った箇所を示す。図 4-21 中の(a)はリチウムイオン内部圧入後の試料であり、1～3 は EPMA による定量分析箇所を、4～5 は TOF-SIMS による定量分析箇所を示す。(b)はリチウムイオンを供給していない試料であり、6～8 は EPMA による定量分析箇所を示す。

図の(a)リチウムイオン内部圧入後の試料において、EPMA 分析箇所 1, 2 は安山岩骨材内側に生成しているゲルで、3 は安山岩骨材外側のセメントペースト側に生成しているゲルを対象としている。同様に、TOF-SIMS 分析箇所 4 は骨材内側のゲル、5 は骨材外側のゲルを対象としている。図の(b)リチウムイオンを供給していない試料においては、安山岩骨材外側のセメントペースト側のゲル位置が不明瞭であったため、EPMA による分析はすべて骨材内側のゲルを対象とした。



(a)リチウムイオン内部圧入後

(b)リチウムイオン供給なし

図 4-21 ゲル中の元素定量分析位置

4.5.2 EPMA によるゲルの元素定量分析

表 4-2 に、ゲル中に含まれる各元素を EPMA によって定量分析した結果を示す。リチウムイオンを供給していないゲルは Na_2O を 7.4 ~ 8.8%、 K_2O を 1.0 ~ 2.0%、 CaO を 10.7 ~ 12.6% 程度含んでいる。これら元素の原子比は、 $[\text{Ca}]/[\text{Si}]=0.22 \sim 0.23$ 、 $[\text{Ca}]/[\text{Na}+\text{K}]=0.68 \sim 0.85$ となる。一方、リチウムイオン内部圧入後のゲルは、 Na_2O を 6.3 ~ 7.9%、 K_2O を 1.6 ~ 1.9%、 CaO を 10.2 ~ 11.8% 含んでいる。原子比では $[\text{Ca}]/[\text{Si}]=0.18 \sim 0.22$ 、 $[\text{Ca}]/[\text{Na}+\text{K}]=0.71 \sim 0.80$ となる。これらの原子比は片山ら^{20)~21)}による既往の研究で示されたゲルの化学組成データと比較してもアルカリシリカゲルとして典型的なものであり、リチウムイオン供給の有無による $[\text{Ca}]/[\text{Na}+\text{K}]$ の比に大きな差異は認められない。

Na_2O 含有量に着目すると、リチウムイオンを供給していないゲルでは 7.39% ~ 8.81% (平均 7.90%) であるのに対し、リチウムイオン内部圧入後のゲルでは 6.26% ~ 7.92% (平均 6.82%) と僅かに少ない値を示している。これは、内部圧入工により Li がゲル中に供給され、ゲル中の Na とイオン交換した結果として、リチウムイオン内部圧入後のゲル中から検出される Na 量が少なかったと考えることができる。

表 4-2 EPMA によるアルカリシリカゲル中の化学組成

	ゲル中の元素含有率 (重量%)					
	リチウム内部圧入後			リチウム供給なし		
	1*	2*	3**	6*	7*	8*
SiO_2	56.72	56.74	59.64	56.07	59.43	53.18
TiO_2	0.74	1.03	0.30	0.05	0.02	0.63
Al_2O_3	0	0	0	0	0.64	0.06
Fe_2O_3	0	0	0.44	0.60	0.28	1.32
MnO	0.60	0.24	0	0.02	0	0.14
MgO	0	0	0	0	0	0
CaO	11.79	10.87	10.15	12.16	12.60	10.71
Na_2O	7.92	6.26	6.77	8.81	7.50	7.39
K_2O	1.83	1.91	1.64	1.63	1.02	1.97
SO_3	0.29	0	0	0	0	0.05
P_2O_5	0.77	0.34	0.78	0.90	0.71	1.04
Total	80.66	77.38	79.73	80.24	82.19	76.47
$\text{Li}_2\text{O}^{***}$	0.64	0.64	0.54	-	-	-
$[\text{Ca}]/[\text{Si}]$	0.22	0.21	0.18	0.23	0.23	0.22
$[\text{Ca}]/[\text{Na}+\text{K}]$	0.72	0.8	0.71	0.68	0.85	0.68
* 骨材内側のゲルでの分析値 ** 骨材外側のゲルでの分析値 *** TOF-SIMS 分析結果より $[\text{Ca}]/[\text{Si}]$, $[\text{Ca}/\text{Na}+\text{K}]$: 原子比を示す						

4.5.3 TOF-SIMS によるゲルの元素定量分析

この定量分析の目的はゲル中の Li と Na の含有比率を把握することであるが、先述したとおり EPMA では Li を検出することができない。また、Li を検出可能な TOF-SIMS も、検出する二次イオンのイオン化傾向の強度に影響を受けるため、分析試料に含まれる元素を直接定量することは容易でない。そこで、構成元素比率が既知であり、Li を含有するリシア輝石の標準試料を用いて、TOF-SIMS による Li のマッピング像上で示されるドットカウント数が実際にはどれだけの Li 含有量に相当するのかを把握することとした。図 4-22 にリシア輝石（クンツァイト）標準試料の外観を示す。このリシア輝石標準試料の理想化学式は $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ であり、 Li_2O および SiO_2 含有量の理論値はそれぞれ 8.03%、64.58%（ともに重量%）である。この標準試料に含まれる Li 量を事前に原子吸光分析によって測定したところ、 Li_2O 含有率の分析値は 7.98%であり、理論値として示されている数値 8.03%が妥当であることを確認している。



図 4-22 リシア輝石(クンツァイト)標準試料

まず、図 4-22 に示すリシア輝石標準試料から鏡面研磨薄片試料を作成し、TOF-SIMS にて試料中に含まれる [Li]、[Na]、[Mg]、[Al]、[Si]、[K]、[Ca] の各元素のマッピングを行い、マッピング像上に示されているドットカウント数を元素毎に抽出した。次に、リチウムイオン内部圧入後の鏡面研磨薄片試料(図 4-21(a)の 4、5 の位置)を用いて TOF-SIMS による [Li]、[Na]、[Mg]、[Al]、[Si]、[K]、[Ca] の各元素のマッピングを行い、同様にマッピング像上に示されているドットカウント数を元素毎に抽出した。図 4-23 にリチウムイオン内部圧入後の試料の TOF-SIMS マッピング像 (Li、Na、Si、K のみ抜粋) を示す。また、標準試料およびリチウムイオン内部圧入後の試料における各元素のドットカウント数を表 4-3 に示す。ここでは構成比率の最も高い Si のカウント数を 100,000 にノーマライズしてイオン相対強度として表している。

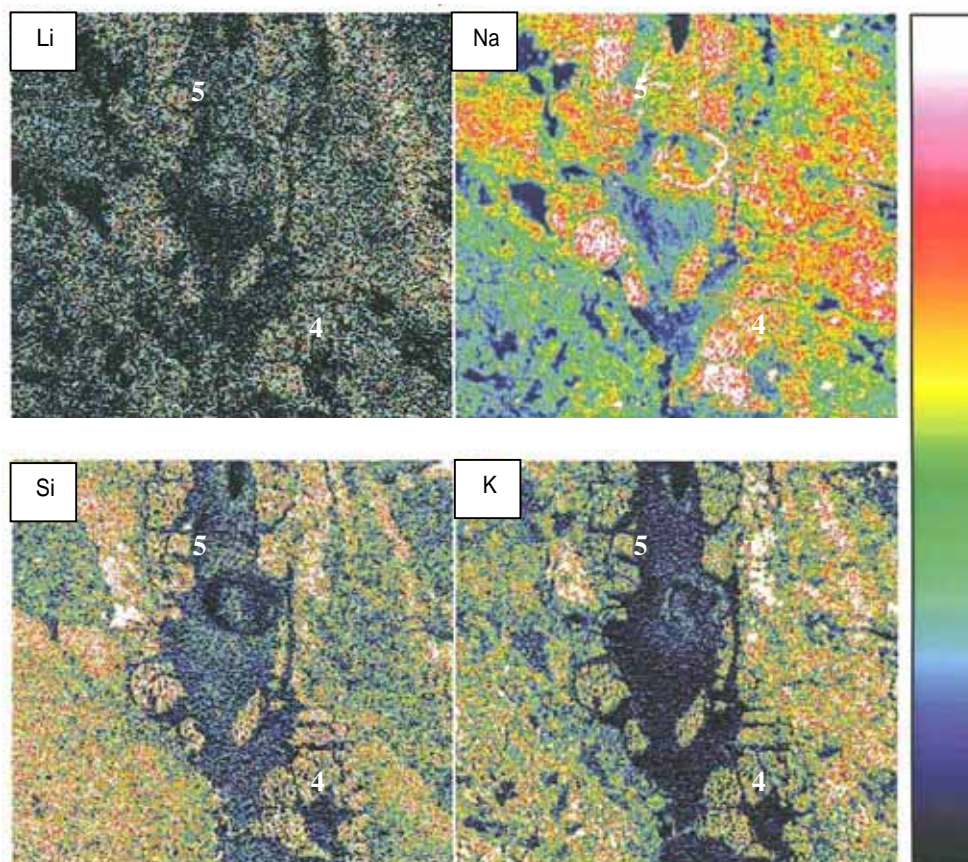


図 4-23 TOF-SIMS による Li , Na , Si , K の元素マッピング

表 4-3 ゲル組成元素のイオン相対強度 (TOF-SIMS マッピング像より)

種別	質量数	リチウムイオン内部圧入後		標準試料
		4*	5**	リシア輝石
Li	7	31,831	25,389	348,713
Na	23	2,840,766	2,075,865	135,488
Mg	24	9,773	9,617	19,569
Al	27	24,053	23,391	336,146
Si***	28	100,000	100,000	100,000
K	39	121,181	109,129	82,675
Ca	40	14,240	11,545	136,146
* 骨材内側のゲルでのカウント数				
** 骨材外側のゲルでのカウント数				
*** Siのカウント数を100,000にノーマライズ				

リシア輝石標準試料中の Li_2O と SiO_2 含有率の理論値とマッピング像上のカウント数を比較して、TOF-SIMS によるマッピング像上の各元素のカウント数と実際の試料における元素含有率との相関を把握し、そこからリチウムイオン内部圧入後のゲル試料中のリチウムイオンの含有率を推定した。既知であるリシア輝石標準試料中の Li_2O と SiO_2 の含有率の理論値はそれぞれ 8.03%、64.58%である。それらの値と、表 4-3 に示すリチウムイオン内部圧入後のゲル中および標準試料中の Li および Si のイオン相対強度を用いると、リチウムイオン内部圧入後のゲル中の Li_2O の含有率は式(1)にて算出できる。

$$[\text{Li}_2\text{O}] = ([\text{Li}_2\text{O}_{\text{RT}}] / [\text{SiO}_2_{\text{RT}}]) \times ([\text{Li}_{\text{CO}}] / [\text{Li}_{\text{RCO}}]) \times [\text{SiO}_2] \quad \text{式 4-1}$$

ここに、 $[\text{Li}_2\text{O}]$ ：リチウムイオン内部圧入後のゲルに含まれる Li_2O (%)

$[\text{Li}_2\text{O}_{\text{RT}}]$ ：標準試料の Li_2O の理論値 (= 8.03%)

$[\text{SiO}_2_{\text{RT}}]$ ：標準試料の SiO_2 の理論値 (= 64.58%)

$[\text{Li}_{\text{CO}}]$ ：リチウムイオン内部圧入後のゲル中の Li カウント数

$[\text{Li}_{\text{RCO}}]$ ：標準試料の Li カウント数

$[\text{SiO}_2]$ ：リチウムイオン内部圧入後のゲル中の SiO_2 (%)

式 4-1 より、リチウムイオン内部圧入後のゲル中に含まれる Li_2O 量は、骨材内側(図 4-21(a)の 1, 2)と骨材外側(図 4-21(a)の 3)でそれぞれ 0.64%および 0.54%を得る。表 4-2 に示した Li_2O 含有率はここで算出した値である。表 4-2 に示したリチウムイオン内部圧入後のゲル中における Li_2O の含有率と Na_2O の含有率を酸化物の質量比にて比較すると、骨材内側のゲル中に含まれる Li_2O は Na_2O の 1/9.8 ~ 1/12.4、骨材外側で 1/12.5 の比率で含まれることが分かる。これを Li/Na モル比で比較すると、骨材内側で 0.17 ~ 0.21、骨材外側で 0.17 となる。

第 3 章で述べた小型供試体での内部圧入実験において、ASR を抑制するために必要なリチウムイオン圧入量は Li/Na モル比で 0.6 以上であることが示された(図 3-16)。そしてその Li/Na モル比 0.6 となるリチウムイオン量を内部圧入工により供給した供試体から採取したゲル試料に含まれるリチウムイオン量を定量分析した結果、ゲル内部に到達し、その非膨張化に寄与したリチウムイオン量は、Li/Na モル比 0.17 ~ 0.21 となる量であった。換言すると、ゲルの非膨張化に必要な Li/Na モル比 0.17 ~ 0.21 程度の量をゲルの位置まで浸透させるためには、セメントペースト中に留まる分をロスとして考慮して、Li/Na モル比 0.6 となるリチウムイオン量を添加する必要があったと言える。

4.6 亜硝酸リチウムによる相対湿度の低下

4.6.1 実験概要

松本ら²²⁾は、ASRで劣化したコンクリート供試体に対して亜硝酸リチウムを内部圧入した後のコンクリート内部の相対湿度変化を測定している。その結果をみると、無処理の供試体内部の相対湿度は測定開始時点で92.5～95.0%程度であり、それが24週程度経過したのちに80.0～85.0%程度にまで低下するという履歴を示している。それに対し、亜硝酸リチウムを内部圧入した供試体内部の相対湿度は、測定開始直後から80.0～87.5%という低い値を示しており、それが64週経過してもほとんど変化しないという履歴を示した。このことから、亜硝酸リチウムはコンクリート内部の相対湿度を低下させる効果があるものと推察している。

そこで、亜硝酸リチウム40%水溶液による相対湿度低下に関する基礎的なデータを得ることを目的として、亜硝酸リチウムの平衡湿度を測定することとした。実験方法は室温20℃、湿度60%の恒温室内にて、図4-24に示すようにデシケータの中に亜硝酸リチウム水溶液をカップに入れて静置し、デシケータ内の温度および湿度を測定した。実験の手順は以下のとおりとした。

手順：デシケータ内に何も入れずに測定し、デシケータ内の平衡湿度の基準値とした。

手順：デシケータ内に亜硝酸リチウムを入れ、デシケータ内の湿度低下状況を確認した。

手順：デシケータ内に水を入れ、デシケータ内の相対湿度を飽和状態とした。

手順：デシケータ内に水と亜硝酸リチウムを入れ、飽和状態からの湿度低下状況を確認した。



図 4-24 亜硝酸リチウムの平衡湿度測定状況

4.6.2 亜硝酸リチウムによる湿度低下


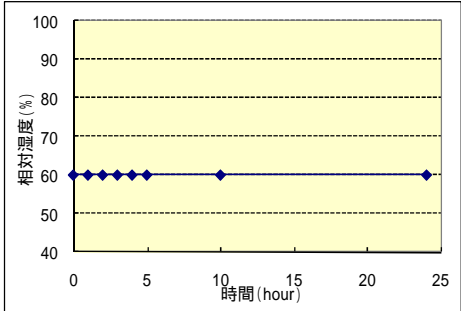

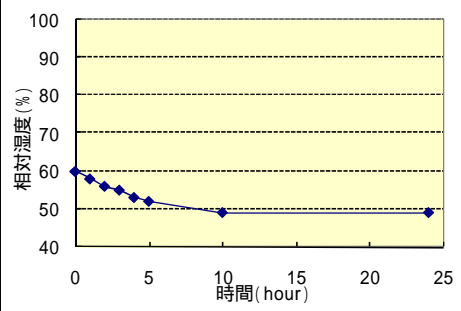

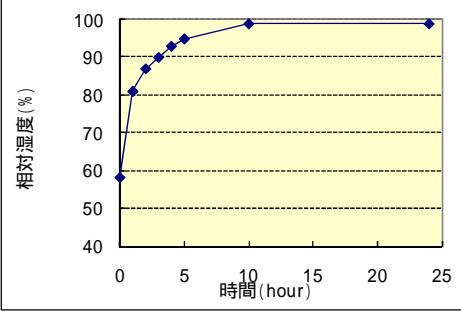

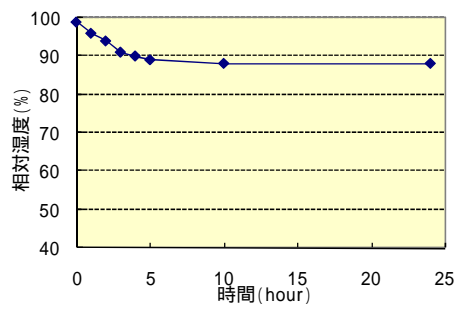
手順 デシケーター内の相対湿度		
		<ul style="list-style-type: none"> ・恒温室の環境：室温 20 湿度 60% ・計測開始から 24 時間後まで相対湿度 60%のまま変化なし
手順 デシケーター内に亜硝酸リチウム 200ml を静置したときの平衡湿度		
 <p>亜硝酸リチウム のみ</p>		<ul style="list-style-type: none"> ・相対湿度が 60%から 49%に低下して安定（平衡）した ・このとき亜硝酸リチウムの重量は 0.08%増加した 初期値 : 239.0g 24 時間後 : 239.2g
手順 デシケーター内に水 200ml を静置したときの平衡湿度		
 <p>水のみ</p>		<ul style="list-style-type: none"> ・デシケーター内に水を入れると相対湿度が 58%から 99%に上昇した
手順 デシケーター内に水 200ml と亜硝酸リチウム 200ml を静置したときの平衡湿度		
 <p>水と 亜硝酸リチウム</p>		<ul style="list-style-type: none"> ・相対湿度が 99%から 88%に低下して安定（平衡）した ・このとき亜硝酸リチウムの重量は 0.56%増加した 初期値 : 250.3g 24 時間後 : 251.7g

図 4-25 亜硝酸リチウムの平衡湿度測定結果

デシケータ内における亜硝酸リチウムの平衡湿度測定結果を図 4-25 に示す。手順 により、デシケータ内の相対湿度の基準値は 60%と測定された。そこに亜硝酸リチウム 40%水溶液を 200ml 入れると(手順), 10 時間で相対湿度が 60%から 49%に低下して安定(平衡)した。このとき、亜硝酸リチウムの重量は 0.08%増加しており、デシケータ内の水分を吸収していることがわかる。次にデシケータ内の相対湿度を 60%に戻し、水 200ml を入れると(手順), 10 時間で相対湿度が 99%となり、飽和したことを確認した。その状態で亜硝酸リチウム 40%水溶液を 200ml 入れると(手順), 10 時間で相対湿度が 99%から 88%に低下して安定(平衡)した。このとき、亜硝酸リチウムの重量は 0.56%増加しており、やはりデシケータ内の水分を吸収していることがわかる。

これらの結果より、亜硝酸リチウムは周囲の水分を吸収し、その結果として周囲の相対湿度を低下させる効果があるものと考えられる。亜硝酸リチウムによる吸湿効果は主に測定開始から 5 時間程度で発揮され、平衡状態に至っている。10 時間経過以降は経時的な湿度変化は見られない。これらは松本ら²²⁾の研究結果を裏付けるものであり、多孔質材料であるコンクリートにおいて、内部圧入工によって供給され、細孔中に存在する亜硝酸リチウムが周囲の気孔中の水分を吸湿して気孔中の水分量を下げているものと考えられる。気孔中の相対湿度が低下した場合、アルカリシリカゲルの吸水膨張反応に消費される水分量が減少することを意味するため、ASR 膨張を抑制する方向に作用するものと思われる。すなわち、リチウムイオン内部圧入工を施工したコンクリートは、リチウムイオンによるゲルの非膨張化に加え、アルカリシリカゲルの吸水抑制効果も付加されているものと推定される。

4.7 本章のまとめ

本章では、リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズムをゲル中の Na^+ と添加された Li^+ とのイオン交換によるゲルの非膨張化と仮定し、まず、内部圧入工によりリチウムイオンを供給されたゲル試料にて電子顕微鏡観察を行い、リチウムイオン供給によるゲルの物理的・形状変化の有無を確認した。次いで同様のゲルを含む薄片研磨試料を作成し、EPMA および TOF-SIMS を用いてゲル中に含まれる各元素の画像マッピングを行い、内部圧入工によりリチウムイオンを供給されたゲルに含まれる元素の定性分析を行った。さらに、リチウムを供給されたゲルと供給していないゲルを試料とし、EPMA および TOF-SIMS を用いてゲル中に含まれる各元素の定量分析を行い、リチウムイオンがゲルの元素組成に与える影響について検討した。

以下に、本章で得られた主な結果を示す。

- (1) リチウムイオンを供給していないアルカリシリカゲルと、内部圧入工にてリチウムイオンを供給した後のアルカリシリカゲルの形状を走査電子顕微鏡 (SEM) により観察した結果、両ゲルともに反応リム内では非晶質のゲルが生成し、一部にはその表面に粒状または網目状へと変化しており、骨材外側のセメントペースト側では網目状のゲルが生成している状況が認められた。これらはいずれも典型的なアルカリシリカゲルの形態であり、本試料による観察の範囲内ではリチウムイオン供給の有無によるゲルの物理的形態の変化は認められなかった。
- (2) これまで、EPMA では検出不能とされてきたリチウムイオンの元素分析が、TOF-SIMS を用いることによって可能となることが示された。その結果、アルカリシリカゲルの位置に存在するリチウムイオンの分布状況を拡大元素マッピング像として示すことができた。
- (3) TOF-SIMS によるリチウムイオンの拡大元素マッピングの結果、内部圧入工にて亜硝酸リチウムを圧入することにより、アルカリシリカゲルの位置にリチウムイオンが到達している状況および骨材周囲のセメントペーストの範囲にリチウムイオンが存在している状況が示された。このことにより、内部圧入によるリチウムイオンの移動はコンクリート中のひび割れを介した浸透だけでなく、連続空隙内の浸透またはコンクリートマトリックス中への圧力勾配や濃度勾配による移動などによっても行われるものと推察することができる。
- (4) EPMA による元素定量分析の結果、リチウム供給の有無によるゲル中の $[\text{Ca}]/[\text{Na}+\text{K}]$ の比はいずれも典型的なアルカリシリカゲルに見られる化学組成の範囲内であり、両者に大きな差異は認められなかった。しかし Na_2O 含有率に着目すると、リチウムイオンを供給していないゲルでは平均 7.90% であるのに対し、リチウムイオン内部圧入後のゲルでは平均 6.82% と少ない値を示している。これは、内部圧入工により Li がゲル中に供給され、ゲル中の Na とイオン交換した可能性が高い。
- (5) TOF-SIMS によるリチウムイオンの定量分析方法として、構成元素比率が既知であるリシア輝石標準試料における各元素含有率と、TOF-SIMS マッピング像上の各元素のドットカウント数との相関を求め、分析試料中の各元素含有比率を相対強度として表すことを提案し、リチウムイオン内部圧入後のゲル中に含まれるリチウムイオン量を算出した。

- (6)EPMA および TOF-SIMS による各元素定量分析の結果，アルカリシリカゲルに到達し，その非膨張化に寄与したと考えられるリチウムイオン量は Li/Na モル比 0.17～0.21 となる量であった．この供試体は Li/Na モル比 0.6 となるリチウムイオン量を内部圧入したものであり，ゲルの非膨張化に Li/Na モル比 0.17～0.21 程度の量のリチウムイオンが必要だったとすると，その量をゲルの位置まで浸透させるためには，セメントペースト中に留まる分をロスとして考慮して， Li/Na モル比 0.6 となるリチウムイオン量を添加する必要があったと換言することができる．
- (7)亜硝酸リチウムの平衡湿度試験の結果，亜硝酸リチウムは相対湿度を低下させる効果があることがわかった．これは，コンクリート内部に亜硝酸リチウムが存在する場合，コンクリート中の気孔中の湿度を亜硝酸リチウムが吸収し，アルカリシリカゲルの吸水膨張反応に消費される水分量を減少させる可能性を示唆すると考えられる．この場合，リチウムイオン内部圧入工を施工したコンクリートは，リチウムイオンによるゲルの非膨張化に加え，アルカリシリカゲルの吸水抑制効果も付加されているものと推定される．

【参考文献】

- 1) Stark, D., “Lithium Salt Admixtures – An Alternative Method to Prevent Expansive Alkali-Silica Reactivity,” Proceedings of the Ninth International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, London, United Kingdom, 1992.7
- 2) Diamond, S., Ong, S., Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, London, United Kingdom, 1992.7
- 3) Lawrence, M., Vivian, H.F., “The Reactions of Various Alkalies With Silica,” Australian Journal of Applied Science, Vol. 12, No. 1, 1961, pp. 96–103.
- 4) Sakaguchi, Y., Takakura, M., Kitagawa, Hori, T., Tomosawa, F., and Abe, M., “The Inhibiting Effect of Lithium Compounds on Alkali-Silica Reaction,” Proceedings of the Eighth International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, 1989, pp. 229–234.
- 5) Mei, L.B., Lu, D., Deng, M., Tang, M.S., “Expansion of Siliceous Aggregate in LiOH Solution,” Proceedings of the 12th International Conference on AAR in Concrete, Beijing, China, 2004.10, pp. 399–406.
- 6) Kawamura, M., Fuwa, H., “Effects of Lithium Salts on ASR Gel Composition and Expansion of Mortars,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, No. 6, 2003.6, pp. 913–919.
- 7) M.D.A.Thomas, R.Hooper and D.B.Stokes, “Use of Lithium Containing Compsunds to Control Expansion in Concrete Due to Alkali-Silica Reaction,” Proceedings of 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, pp.783-792. 2000
- 8) Xiangyin Mo, Chenjie Yu and Zhongzi Xu, “Long-Term Effectiveness and Mechanism of LiOH in inhibiting Alkali-Silica Reaction,” *Cement and Concrete Research*, Vol.33, pp.115-119, 2003
- 9) C.L.Collins, J.H.Ideker, G.S.Willis and K.E.Kurtis, “Examination of the Effects of LiOH, LiCl, and LiNO₃ on Alkali-Silica Reaction,” *Cement and Concrete Research*, Vol.34, pp.1403-1415, 2004
- 10) Lawrence, M., Vivian, H.F., “The Reactions of Various Alkalies With Silica,” Australian Journal of Applied Science, Vol. 12, No. 1, 1961, pp. 96–103.
- 11) Wijnen, P.W.J.G., Beelen, T.P.M., de Haan, J.W., Rummens, C.P.J., van de Ven, L.J.M., van Santen, R.A., “Silica Gel Dissolution in Aqueous Alkali Metal Hydroxides Studies by ²⁹Si NMR,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989, Vol. 109, 1989, pp. 85–94.
- 12) Chatterji, S., Thalow, N., Jensen, A.D., “Studies of the Alkali-Silica Reaction, Part 4: Effect of Different Alkali Salt Solutions on Expansion,” *Cement and Concrete Research*, 17, 1987, pp.777–783.
- 13) Qi, Z., Wen Z-Y., “Effects of Lithium Hydroxide on Alkali Silica Reaction Gels,” Proceedings of the 12th International Conference on Alkali-Aggregate Reactivity, Beijing, China, October 2004, pp.801–804.
- 14) Kurtis, K.E., Monteiro, P.J.M., “Chemical Additives to Control Expansion of Alkali-Silica Reaction Gel: Proposed Mechanisms of Control,” *Journal of Materials Science*, Vol. 38, 2003, pp.2027–2036.
- 15) Kurtis, K.E., “Transmission Soft X-Ray Microscopy of the Alkali-Silica Reaction,” Doctoral

Dissertation, University of California, Berkeley, CA, 1998.

- 16) Prezzi, M., Monteiro, P.J.M., Sposito, G., “The Alkali-Silica Reaction, Part I: Use of the Double-Layer Theory to Explain the Behavior of the Reaction-Product Gels,” *ACI Materials Journal*, 94, No. 1, 1997, pp. 10–17.
- 17) Prezzi, M., Monteiro, P.J.M., Sposito, G., “The Alkali-Silica Reaction, Part 2: The Effect of Chemical Additives,” *ACI Materials Journal*, Vol. 95, No. 1, 1998, pp. 3–10.
- 18) 小林一輔 編著：図解コンクリート構造物の診断 電子の目で内部を診る，オーム社，2006
- 19) Xiangyin Mo, Chenjie Yu and Zhongzi Xu, “Long-Term Effectiveness and Mechanism of LiOH in inhibiting Alkali-Silica Reaction,” *Cement and Concrete Research*, Vol.33, pp.115-119, 2003
- 20) Katayama,T., StJohn,D.S., and Futagawa,T. “ The petrographic comparison of some volcanic rocks from Japan and New Zealand – potential reactivity related to interstitial glass and silica minerals”. *Proc.8th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete* , Kyoto, Japan, pp.537-542. 1989
- 21) Katayama,T, Oshiro,T., Sarai,Y., Zaha,K., and Yamato,T. “Late-expansive ASR due to imported sand and local aggregates in Okinawa island, southwestern Japan” . *Proc.13th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete*, Trondheim, Norway, pp.862-873.2008
- 22) 松本茂，佐々木一則，新名勉，村橋大介：シラン系表面保護工によるコンクリート供試体の水分低減効果，第 64 回土木学会年次学術講演会講演概要集，， pp.219-220，2009.9

第5章 内部圧入によるリチウムイオンの浸透

5.1 本章の目的

現在，リチウムイオンを用いた ASR 補修工法として，表面塗布工法，ひび割れ注入工法および内部圧入工法の3種類が実用化されている¹⁾．表面塗布工法は，亜硝酸リチウムをコンクリート表面に塗布し，コンクリート内部へ含浸させることによってリチウムイオンを骨材の周囲に供給する工法である．表面塗布工法は，ポリマーセメントモルタル系表面被覆材に亜硝酸リチウムを混入して塗布する工法と，亜硝酸リチウム水溶液を直接コンクリート表面に含浸塗布する工法とに分けられる．ひび割れ注入工法は，低圧注入器を使用してひび割れから亜硝酸リチウムを注入する工法で，超微粒子セメント系ひび割れ注入材に亜硝酸リチウムを混入してひび割れに注入する．しかし，これらの工法では ASR の抑制に必要となるリチウムイオン量を塗布または注入するのが難しく，リチウムイオンを供給できる範囲がコンクリート表層部あるいはひび割れ近傍に限定される²⁾．またコンクリート内部へのイオン拡散に長期間（30mm/年程度）を要するという問題が指摘されており³⁾，ASR の根本的な抑制効果を期待することはできない．それに対し，リチウムイオン内部圧入工法はコンクリート躯体に小径の削孔を行い，そこから亜硝酸リチウムを加圧注入してコンクリート内部に浸透させる工法であり，ASR 抑制効果を得るための必要リチウムイオン量を短期間で供給することができるため，ASR を根本的に抑制する効果が期待される．

リチウムイオン内部圧入工は必要リチウムイオン量を短期間で圧入できると言うものの，過去の施工実績を整理すると，その内部圧入に要する期間は10日～60日と大きなばらつきを示していた．これは，ある一定量の亜硝酸リチウム水溶液を内部圧入するのに要する時間が対象コンクリート内部の微細構造や劣化程度などによって大きく影響を受けるためと推察される．リチウムイオン内部圧入工の施工計画，工程管理を行う上では，事前に内部圧入に要する時間を精度よく推定することが必要である．しかしこれまで，内部圧入に要する時間に関する検討はほとんどなされていないのが実情である．

また，内部圧入に要する時間だけでなく，コンクリート内部に圧入されたリチウムイオンの浸透状況，分布状況も対象コンクリート内部の微細構造や劣化程度などによって大きく影響を受けると考えられる．たとえ必要リチウムイオン量を適切な時間で内部圧入できたとしても，浸透状況に過度の偏りが生じている場合には十分な ASR 抑制効果を発揮できないものと考えられる．ところが，リチウムイオン内部圧入を実施した後のコンクリート内部においてリチウムイオンがどのように分布しているのかを検証した事例は少ない．

そこで本章では，まず内部圧入工によりリチウムイオンが供給されたコンクリート内部におけるリチウムイオンの浸透状況を供試体実験によって明らかにし，圧入孔位置とリチウムイオンの浸透状況との関係を整理した．次にこれまでの施工実績により得られた内部圧入データに基づき，コンクリートの劣化程度と圧入時間との関係を整理することにより，リチウムイオンの内部圧入に要する時間の算定方法を提案した．

5.2 コンクリートに内部圧入したリチウムイオンの浸透状況

5.2.1 実験概要

(1) 供試体概要

実験に用いた供試体は第3章で示した 1000mm×1000mm×2000mm の ASR 大型供試体（図 5-1）とし、供試体コンクリート打設後、島根県江津市の極東興和㈱江津 PC 工場敷地内にて 511 日間にわたり屋外暴露して ASR を進行させた。図 3-24(再掲)に示すとおり、屋外暴露開始後 30 日あたりから膨張し始め、膨張率が 3,000～5,000 μ に達した 385 日目にリチウムイオン内部圧入工を実施した。内部圧入工は、供試体北側面から直径 20mm、深さ 800mm の圧入孔を 500mm 間隔で削孔し、そこから亜硝酸リチウム 40%水溶液を油圧式圧入装置で加圧注入した。注入圧力は 0.6～0.8Mpa とした。ここで、図 5-1 に示すとおり上段の圧入孔 と の間の×印の位置は意図的に圧入しない箇所としたため、圧入孔数は 7 箇所とした。

亜硝酸リチウムの圧入量は実際の施工仕様として一般的な Li/Na モル比 1.0 となる量とした。これはコンクリート 1m³ あたりの供給量に換算すると 34.2kg/m³ となる。大型供試体 1 体あたりの圧入量は 68.4kg であり、7 ヶ所の圧入孔からそれぞれ 9.77kg ずつ圧入した。通常は 500mm の等間隔で圧入孔を設けるため、施工面積 2.0m² の本供試体に設置する圧入孔は 8 箇所となる。本供試体実験は、圧入孔計 8 箇所の圧入孔から 8.55kg ずつ圧入するべき供試体に対し、供試体全体には必要リチウムイオン量が供給されているものの、1 箇所の圧入孔からの浸透が不十分であった場合を想定している。

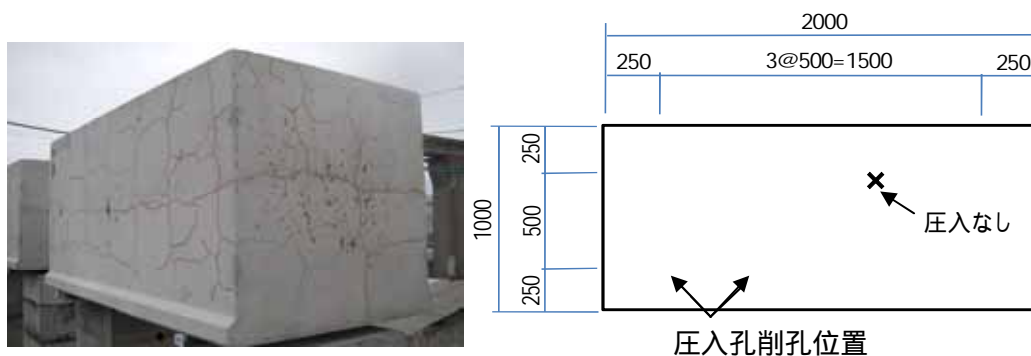
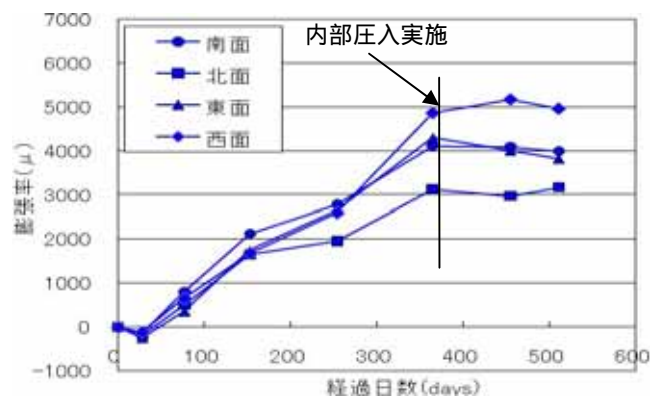


図 5-1 大型供試体外観と寸法（単位:mm）



(再掲)図 3-24 大型供試体の膨張率(亜硝酸リチウム内部圧入)

(2)リチウムイオンの浸透状況の確認方法

屋外暴露 385 日目にリチウムイオン内部圧入工を実施し，その 126 日後に供試体コンクリート内部のリチウムイオン浸透状況の確認試験を実施した．まず，供試体内部を露出させるためにワイヤーソーを用いて図 5-2 に示す 2 断面にて供試体を切断した．切断面(1)は圧入孔，の深さ方向に沿った断面で，長さ 800mm の圧入孔全長を露出させるとともに，その上下方向への浸透状況の確認を目的としている．切断面(2)は全圧入孔を垂直に切断する断面で，各圧入孔から全周方向への浸透状況の確認を目的としている．供試体切断状況を図 5-3 に示す．

ワイヤーソーにより供試体を切断し，切断面を洗浄した後，露出面に呈色反応試薬 TDI（トルエン・ジ・イソシアナート）を噴霧した．TDI は無色透明の液体で，亜硝酸リチウムのうちの亜硝酸イオンと反応して茶褐色に変色する性質を持つため，切断面に TDI を噴霧して茶褐色に変色した範囲を亜硝酸イオンの浸透範囲と見なすことができる．図 5-4 に TDI 噴霧状況を示す．

切断面(1): 圧入孔に沿って切断

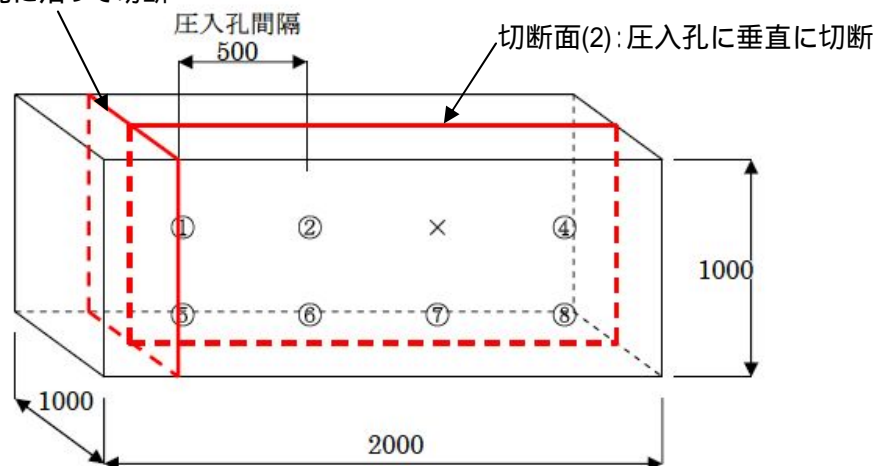


図 5-2 供試体切断位置



図 5-3 供試体切断状況



図 5-4 試薬 TDI 噴霧状況

5.2.2 亜硝酸イオンとリチウムイオンの浸透状況の相違

亜硝酸リチウムの浸透範囲の確認方法として試薬 TDI による呈色試験が用いられているが、試薬 TDI で検出しているのはリチウムイオンではなく亜硝酸イオンである。しかし、ASR 抑制効果を発揮するのはリチウムイオンであるため、実際に検出すべき対象は亜硝酸イオンではなくリチウムイオンである。

既往の研究で、堀ら²⁾や杉浦ら⁴⁾は、コンクリート中のリチウムイオンの拡散速度は亜硝酸イオンに比べて遅いと報告している。これらの研究結果は表面塗布含浸の場合のイオン拡散に関するデータであり、内部圧入工のように亜硝酸リチウム水溶液を加圧して浸透させる場合とは条件が異なるものの、内部圧入による亜硝酸イオンとリチウムイオンの浸透速度が大幅に異なる場合には、試薬 TDI による呈色反応試験が意味をなさない。そこで、内部圧入工により亜硝酸リチウムを添加したコンクリートコアを用いて、亜硝酸イオンとリチウムイオンの浸透状況の相違を確認した。

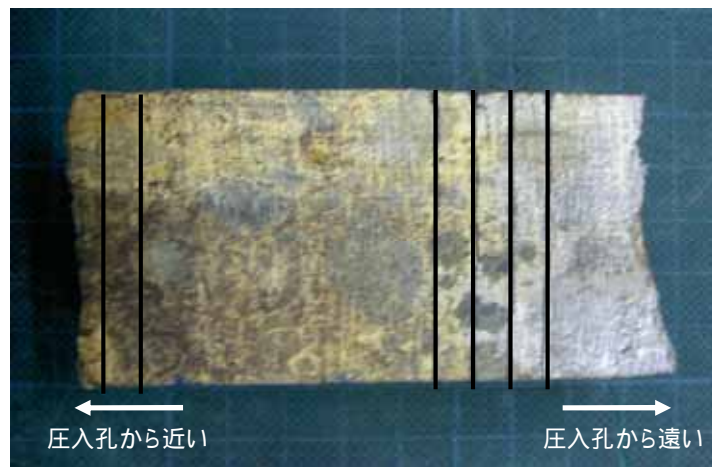


図 5-5 亜硝酸イオンおよびリチウムイオン定量分析位置

分析には内部圧入工を実施したコンクリート供試体から採取したコア試料を用いた。図 5-5 に示すとおり、TDI 呈色反応の濃淡に応じて「反応大」、「反応中」、「反応小」、「反応なし」の 4 箇所をスライスして粉碎試料を作製し、その粉碎試料中に含まれる亜硝酸イオンとリチウムイオンの含有量をそれぞれ定量分析した。亜硝酸イオンの分析はイオンクロマトグラフにて、リチウムイオンの分析は ICP プラズマ発光分光分析法にて実施した。イオンクロマトグラフとは、試料溶液をイオン交換樹脂が充填されている分離カラムを通過させることによって含有イオンを分離し、各イオンをそれぞれ単独に含む溶液の電気伝導度を測定することによって対象イオンの含有率を定量するものである。ICP プラズマ発光分光分析法とは、試料溶液を高温（8,000～10,000）のプラズマ炎中に噴霧し、その熱エネルギーによって元素が発する光を分光して光の波長と強さを測定することにより、含有元素の定性および定量分析を行うものである。

亜硝酸イオンとリチウムイオンの定量分析結果を表 5-1 に示す。試薬 TDI の呈色状況の濃淡と亜硝酸イオンおよびリチウムイオンの含有量との間には相関関係があり、濃度が濃い箇所は

どれだけのイオンの含有量も多いことがわかる。呈色反応の濃淡別に見ると、亜硝酸イオンの含有量（分析値/理論値）は反応大、中、小、なしの順に 2.92, 1.24, 0.92, 0.45 となっている。「反応大」および「反応中」に相当する呈色の濃い範囲には十分な亜硝酸イオンが含まれており、「反応小」に相当する呈色の薄い範囲で僅かに理論値を下回っている。図 5-5 の「反応なし」の範囲は圧入孔から最も遠い位置であり、この範囲の試料中に含まれる亜硝酸イオンは理論値の半分以上の量であった。

同様に、リチウムイオンの含有量（分析値/理論値）は反応大、中、小、なしの順に 2.07, 1.63, 1.14, 0.73 となっている。「反応大」および「反応中」に相当する呈色の濃い範囲には十分なリチウムイオンが含まれており、「反応小」に相当する呈色の薄い範囲で僅かに理論値を上回っている。圧入孔から最も遠い「反応なし」の位置に含まれるリチウムイオンは、理論値の 7 割程度の量であった。ここに示した呈色状況の濃淡とリチウムイオン含有量との関係は、呈色状況の濃淡と亜硝酸イオン含有量との関係と傾向が一致しており、「反応大」および「反応中」に相当する呈色範囲には理論値相当以上の亜硝酸イオンおよびリチウムイオンが含まれていることがわかった。また、「反応小」の範囲でも分析値/理論値 1.0 に近い含有率を示している。これらより、内部圧入による亜硝酸イオンとリチウムイオンの浸透速度はほぼ同等であったとみなすことができる。

内部圧入工によってコンクリート内部に加圧注入された亜硝酸リチウムは、主に水溶液の状態のままコンクリート中を浸透していると想定されるため、既往の研究で示されている亜硝酸イオンとリチウムイオンのイオン拡散速度の差が表れなかったものと考えられる。また、これらの結果から、試薬 TDI による呈色反応試験は亜硝酸イオンを検出するものであるが、内部圧入後において実施する場合においては、呈色反応試験結果は、概ねリチウムイオンの分布状況を示すものと見なすことができる。

表 5-1 呈色反応の濃淡と亜硝酸イオンおよびリチウムイオン含有量との関係

呈色反応の 度合	亜硝酸イオンの分析			リチウムイオンの分析		
	亜硝酸イオン 含有量の 分析値 (kg/m ³)	圧入した 亜硝酸イオン量 の理論値 (kg/m ³)	分析値 /理論値	リチウムイオン 含有量の 分析値 (kg/m ³)	圧入した リチウムイオン量 の理論値 (kg/m ³)	分析値 /理論値
反応大	34.73	11.87	2.96	3.71	1.79	2.07
反応中	14.69		1.24	2.92		1.63
反応小	10.95		0.92	2.04		1.14
反応なし	5.38		0.45	1.30		0.73

コンクリート 1m³ あたりの亜硝酸リチウム 40%水溶液圧入量 = 34.19kg/m³

そのうちの亜硝酸リチウム量 = 13.68 kg/m³

亜硝酸リチウムの原子量 = 53 , 亜硝酸の原子量 = 46 , リチウムの原子量 = 6.941

実際に圧入した亜硝酸イオン量の理論値 = $13.68 \times 46 / 53 = 11.87\text{kg/m}^3$

実際に圧入したリチウムイオン量の理論値 = $13.68 \times 6.941 / 53 = 1.79\text{kg/m}^3$

5.2.3 コンクリートに内部圧入したリチウムイオンの浸透状況

(1) 呈色試薬 TDI による亜硝酸リチウム浸透範囲の確認

供試体切断面(1)および(2)に対して呈色反応試薬 TDI を噴霧したところ、図 5-6 および図 5-7 に示すような茶褐色の呈色反応が見られた。呈色の度合いを茶褐色の濃さに応じて「反応大」、「反応中」、「反応小」および「反応なし」の 4 段階に区分した。

図 5-6 に示した切断面(1)の呈色状況を見ると、圧入孔に近い範囲が最も濃く、圧入孔から離れるに従って薄くなっている。切断面(1)における濃淡の面積割合は、反応大が 53%，反応中が 25%，反応小が 18%，反応なしが 4%であった。図 5-7 に示した切断面(2)の呈色状況を見ると、同様に圧入孔に近い範囲が最も濃く、圧入孔から離れるに従って薄くなっている。切断面(2)における濃淡の面積割合は、反応大が 52%，反応中 28 が%，反応小が 18%，反応なしが 2%であった。ただしこの割合は、意図的に内部圧入していない範囲も含んだ数値である。

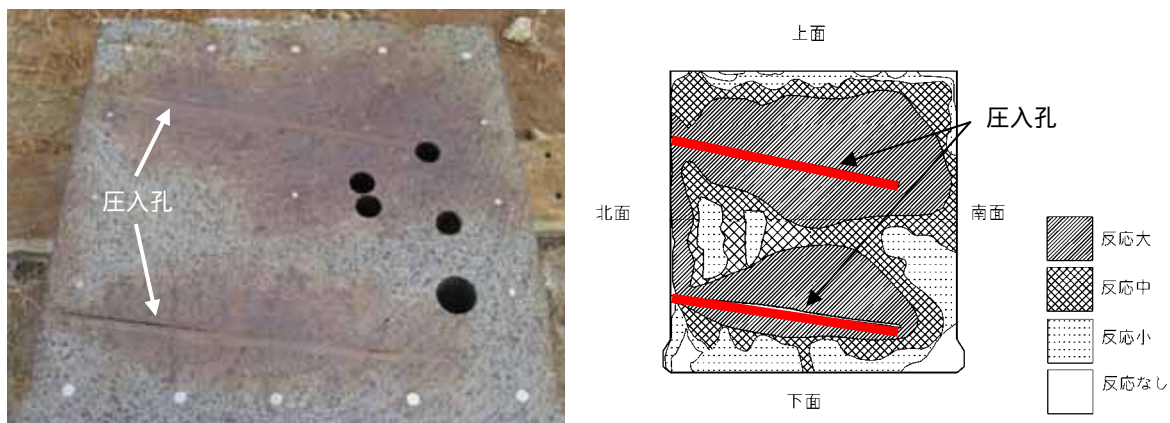


図 5-6 切断面(1)の亜硝酸リチウム呈色反応状況（圧入孔に沿った断面）

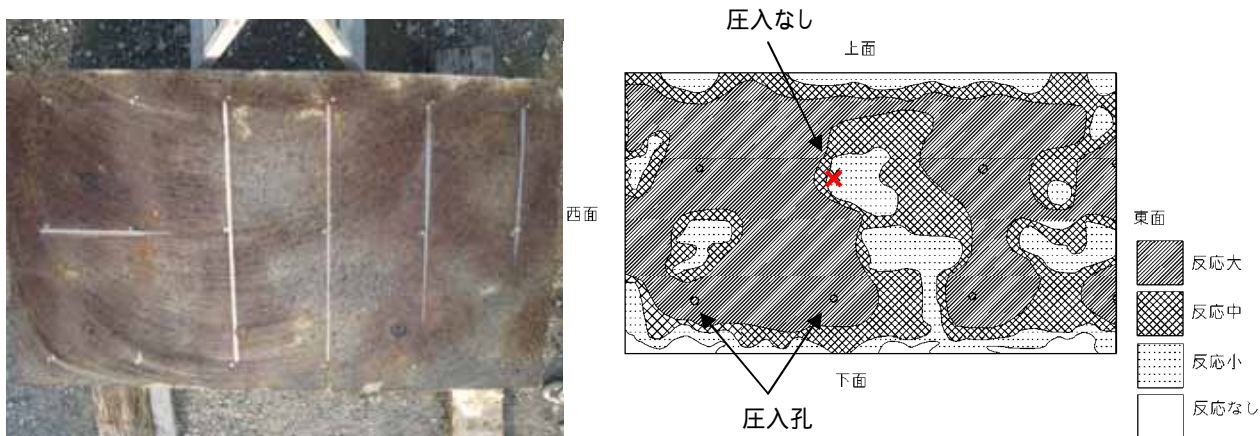


図 5-7 切断面(2)の亜硝酸リチウム呈色反応状況（圧入孔に垂直な断面）

×

呈色反応の濃淡とリチウムイオン含有量との関係を把握するために、反応大、反応中、反応小の位置からコアを採取し、それぞれを粉砕して作製した各粉末試料中に含まれるリチウムイオン量を ICP プラズマ発光分光分析法により定量分析した。ICP プラズマ発光分光分析法によるリチウムイオン含有量の分析結果を表 5-2 に示す。

表 5-2 より、茶褐色の呈色反応の濃淡とそこに含まれるリチウムイオン量との間には相関関係があり、濃度が濃い箇所ほどリチウムイオンの含有量が多いことがわかる。このことから、図 5-6 および図 5-7 の呈色状況の濃淡はリチウムイオン含有量の大小を示すものであり、圧入孔近傍のコンクリートはリチウムイオン含有量が多く、圧入孔から離れるに従ってリチウムイオン含有量が少なくなることがわかる。これは圧入孔から加圧注入された亜硝酸リチウムがコンクリート内部へと浸透していく様子を表すものと考えられる。また、分析に用いた試料中の範囲内では試薬 TDI による呈色反応が最も薄かった反応小の位置であっても、実際に圧入したリチウムイオン量の理論値に相当するリチウムイオン分析値が得られている。このことから、TDI による呈色反応試験においては、反応大、反応中に区分されるような呈色の濃い範囲だけでなく、反応小程度の薄い呈色状況であっても、ASR を抑制するために必要なリチウムイオン量が存在する可能性が示された。

ただし、リチウムイオン含有量分析結果の数値そのものは試料を採取する場所によって大きくばらつくことが想定されるため、試料採取位置毎に異なる値を示すものと考えられる。呈色反応の濃淡はあくまでリチウムイオン含有量の大小を相対的に示す指標としてとらえておく必要がある。

表 5-1 呈色反応の濃淡とリチウムイオン含有量との関係

呈色反応の 度合い	リチウムイオン 含有量の分析値 (kg/m^3)	実際に圧入した リチウムイオン量の 理論値 (kg/m^3)	分析値 / 理論値	備考: 切断面(1)で の面積割合
反応大	3.71	1.79	2.07	53%
反応中	2.92		1.63	25%
反応小	2.04		1.14	18%

コンクリート 1m^3 あたりの亜硝酸リチウム 40%水溶液圧入量 = 34.19kg/m^3

そのうちの有効亜硝酸リチウム量 = 13.68kg/m^3

亜硝酸リチウムの原子量 = 53 , リチウムの原子量 = 6.941

実際に圧入したリチウムイオン量の理論値 = $13.68 \times 6.941 / 53 = 1.79\text{kg/m}^3$

(2) 圧入孔位置と亜硝酸リチウム浸透範囲との関係

圧入孔に沿った切断面(1)を示す図 5-8 には、同一断面にある上段と下段の圧入孔の断面が表れている(図 5-2 の圧入孔 ,)。図 5-8 中の上段、下段それぞれの圧入孔近傍の呈色反応状況を図 5-9 の a および b に示す。上段、下段ともに圧入孔に近い範囲のコンクリートの呈色反応が濃く、圧入孔から離れるに従って薄くなる傾向が見られる。切断面(1)における圧入孔から上下方向への亜硝酸リチウム浸透距離を見ると、圧入孔延長の中央部付近で最も浸透距離が長く、圧入孔両端付近では浸透距離が短い。圧入面の表面付近には浸透しづらい傾向が見られるが、これは圧入面の表面から深さ 250mm の範囲に圧入ノズルを固定するための加圧パッカーが設置してあることに起因すると考えられる。

上段と下段で比べると、同一圧力で同一時間だけ加圧注入したにも関わらず、下段のほうが上段よりも呈色の濃い「反応大」の範囲が狭いことがわかる。これは、屋外暴露において上面および側面には雨および直射日光にさらされるのに対し、下面はそれらの影響を受けにくく、ASR 劣化程度が軽微であったことにより、上段よりも下段の圧入孔付近のコンクリートのほうが浸透しにくい状況であったと推察される。また、供試体打設の方向によって上方よりも下方のほうが密実なコンクリートになりやすいことも一因であると考えられる。このように同一コンクリートであっても、その強度や劣化程度が異なれば内部圧入後の亜硝酸リチウムの分布状況が異なる可能性があることに留意する必要がある。

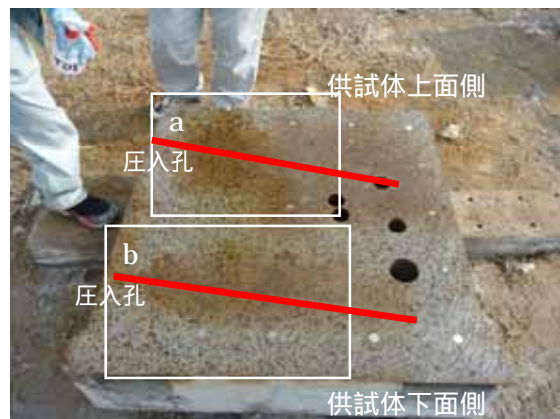


図 5-8 圧入孔に沿った切断面での呈色状況

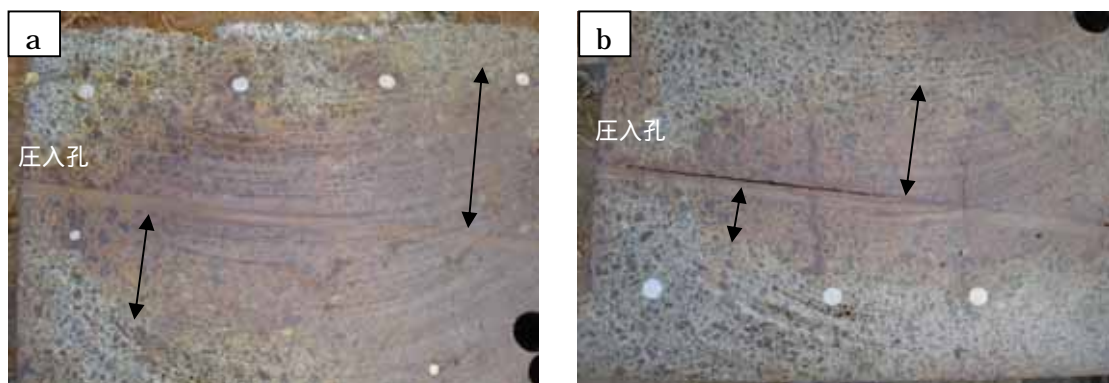


図 5-9 圧入孔に沿った切断面での呈色状況 (拡大)

圧入孔に垂直に切断した切断面(2)と各圧入孔の位置関係を図 5-10 に示す。図 5-8 に示す上段と下段の圧入孔断面図が、図 5-10 の右端に見える圧入孔 ①、② になる。上段、下段ともに概ね圧入孔を中心とした同心円状の呈色反応状況が見られ、圧入孔から加圧注入された亜硝酸リチウムが圧入孔を中心とした全方向のコンクリートに向けて浸透していることを示している。図 5-11 に、上段の圧入孔 ① と下段の圧入孔 ② における呈色範囲を示す。これらを比べると、切断面(1)で見られた傾向と同様に、下段のほうが上段よりも呈色の濃い「反応大」の範囲が狭いことがわかる。供試体上下のコンクリートの密度や ASR 劣化程度の差異によって亜硝酸リチウムの浸透のしやすさが異なったものと推察される。

図 5-10 に示した圧入孔のうち、③ と ④ の間の×印の位置は意図的に圧入していない箇所である。図中の楕円で示したとおり、圧入孔 ③ と ④ の間には亜硝酸リチウムの呈色反応の薄い範囲が表れている。本供試体の圧入孔間隔は実際の施工と同様に 500mm としており、亜硝酸リチウム圧入量および圧入時間の設定も実施工に準拠している。この条件において、圧入孔 1 孔の内部圧入が何らかの理由により阻害された場合、その周辺のコンクリートへの亜硝酸リチウムの浸透は不十分なものになることが示された。ここで、この楕円の範囲には亜硝酸リチウムが全く浸透していないわけではなく、図 5-7 の凡例では「反応小」に相当する量の浸透は確認できる。これは×印の周囲 ⑤、⑥ の圧入孔からの浸透と考えられる。ただし、ASR を抑制するために必要となるリチウムイオン量には不足する量である。また、この圧入されていない箇所がコンクリート下方の浸透しにくい範囲のコンクリートであった場合、この呈色の薄い範囲はさらに広がっていた可能性もある。このことから、設計で決められた圧入孔間隔を順守し、圧入不十分となる状況を作らないよう、各孔の圧入管理を行うことが重要であると考えられる。

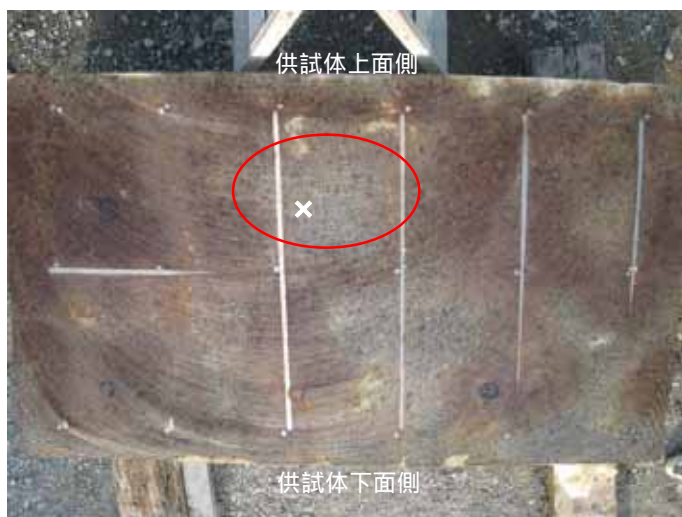


図 5-10 圧入孔に垂直な切断面の呈色状況

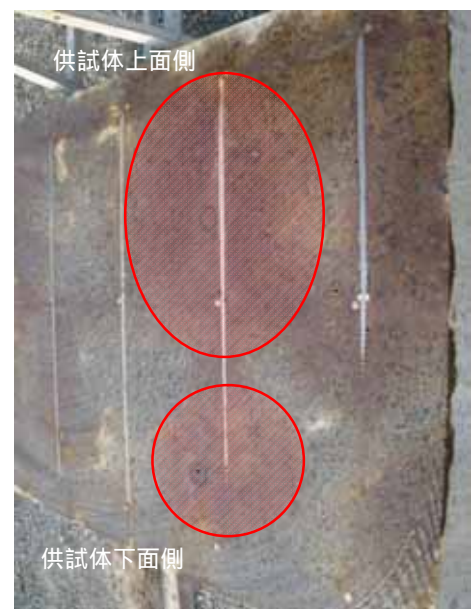


図 5-11 上下方向の呈色の違い

(3) コンクリート内部のひび割れとリチウムイオン浸透経路との関係

ASR で劣化したコンクリート中の亜硝酸リチウムの浸透経路として最も支配的なのは、コンクリート内部に発生しているひび割れ内を通じた浸透であると考えられる。図 5-12 に、コンクリート内部に発生していた微細ひび割れ近傍の呈色反応状況を示す。この図に表れているとおり、ひび割れに沿って呈色の濃い部分が見られ、亜硝酸リチウムがひび割れを通じて優先的に移動したことが推察される。ただし、ひび割れに沿った濃い部分だけでなくその周囲にも満遍なく呈色反応が表れていることから、コンクリート中の亜硝酸リチウムの移動はコンクリート内部のひび割れに沿って優先的に行われるものの、その後はコンクリートマトリックス中への圧力勾配や濃度勾配による浸透も行われていると考えられる。

図 5-13 に、コンクリート内部の鉄筋近傍の呈色反応状況を示す。この鉄筋は供試体内の水平方向に配置されていた鉄筋である。鉄筋周囲に呈色の濃い部分が見られ、亜硝酸リチウムが鉄筋に沿って移動したことが推察される。鉄筋とコンクリートとの界面、特に鉄筋下面側には打設時のブリージングによる空隙が生じやすく、その空隙を浸透経路として亜硝酸リチウムの移動が行われたと推察される。

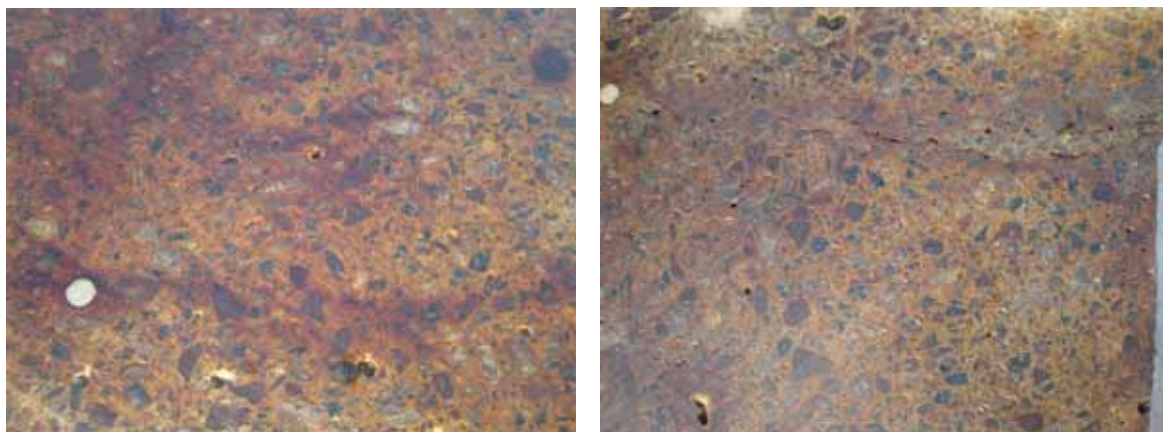


図 5-12 ひび割れ近傍の呈色状況



図 5-13 鉄筋近傍の呈色状況

5.3 亜硝酸リチウムの内部圧入に要する時間の算定

5.3.1 検討概要

(1) 検討の目的

リチウムイオン内部圧入工において、ある一定量の亜硝酸リチウム水溶液を ASR 劣化したコンクリートに内部圧入する場合の圧入に要する時間は、対象コンクリート内の微細構造や劣化程度などによって大きくばらつくことが過去の施工経験からわかっており、事前に圧入に要する時間を推定することが困難であった。そこでこれまでの施工実績および供試体実験により得られた内部圧入データに基づき、コンクリートの劣化程度と圧入時間との関係を整理することにより、亜硝酸リチウムの内部圧入に要する推定時間（以下、設計圧入時間と呼ぶ）の算定方法を提案した。

(2) 検討対象構造物

検討の対象とした構造物は、道路構造物として供用中の擁壁、橋脚、橋台で、いずれも昭和 50 年代に竣工した構造物である。全ての構造物において亀甲状または水平方向のひび割れが見られ、一部には白色ゲルの滲出が見られるなど、ASR に特有の外観変状を呈していた。これらの構造物における施工データとして、コンクリート物性（圧縮強度、静弾性係数）および亜硝酸リチウムの内部圧入に要した時間をまとめたものを表 5-3 に示す。

表 5-3 リチウムイオン内部圧入工 施工データ

	コンクリート物性		内部圧入に要した時間			備考		
	圧縮強度 (N/mm ²)	静弾性 係数 (N/mm ²)	平均圧入 完了時間 (hour)	標準偏差 Sd (hour)	平均時間 + 1.645Sd (hour)	1孔あたりの 亜硝酸リチウム 圧入量Q (m ³)	平均 部材厚 (m)	単位の圧入 に要した時間 (hour/m/l)
擁壁 No.1	25.6	9,180	338	211	685	1.06E-02	0.7	92.3
擁壁 No.2	16.2	6,400	31	25	72	1.06E-02	0.7	9.7
擁壁 No.3	16.6	7,080	93	60	192	1.13E-02	0.7	24.3
擁壁 No.4	18.4	5,800	38	29	86	1.13E-02	0.7	10.9
擁壁 No.5	23.4	11,200	320	139	549	1.13E-02	0.7	69.4
擁壁 No.6	32.2	17,600	420	154	673	1.13E-02	0.7	85.1
擁壁 No.7	34.6	18,700	317	158	577	1.13E-02	0.7	72.9
擁壁 No.8	28.7	19,300	279	137	504	1.13E-02	0.7	63.7
橋脚 No.1	24.4	10,800	85	55	175	1.94E-02	1.8	5.0
橋台 No.1	17.7	9,820	57	37	118	4.90E-03	0.6	40.1
橋台 No.2	35.4	17,700	304	112	488	5.40E-03	1.2	75.3
橋台 No.3	29.0	15,500	165	83	302	7.20E-03	1.2	35.0
橋台 No.4	25.4	14,500	94	58	189	6.20E-03	1.3	23.4
橋台 No.5	24.1	10,100	73	66	182	5.00E-03	1.3	28.0

(3) 施工データの傾向

表 5-3 中の平均実完了時間は、各構造物に設置した数百箇所の圧入孔全データの平均値を示したものである。同一構造物であっても、コンクリート内部の状態は均一ではなく、ひび割れや空隙の有無などによって圧入孔毎の注入状況は大きくばらついていたため、標準偏差 S_d が大きい傾向が見られる。

表 5-3 の結果をもとに、ASR によるコンクリートの劣化程度と亜硝酸リチウムの内部圧入に要した時間との関係を図 5-14 に整理した。ここで、横軸とする ASR によるコンクリートの劣化程度を表す指標として圧縮強度および静弾性係数の 2 項目に着目し、それぞれについて整理した。この圧縮強度と静弾性係数は、ASR 劣化の程度だけでなく対象コンクリート本来の微細構造の状態も含んだ指標となる。縦軸の内部圧入に要した時間は、圧入孔毎に大きくばらつくことを考慮し、表 5-3 中の圧入完了時間について 95% の確率で注入が完了する時間（平均値 + $1.645S_d$ ）を採用した。また、部材厚やアルカリ量による圧入孔 1 孔あたりの亜硝酸リチウム注入量の相違を補正するために、平均部材厚（ m ）と単位亜硝酸リチウム量（ ℓ ）で除した値を単位量の注入に要した時間とした。図 5-14 より、亜硝酸リチウムの内部圧入に要する時間は、ASR により劣化したコンクリートの圧縮強度あるいは静弾性係数が大きいほど長くなっており、概ね線形性が見られる。

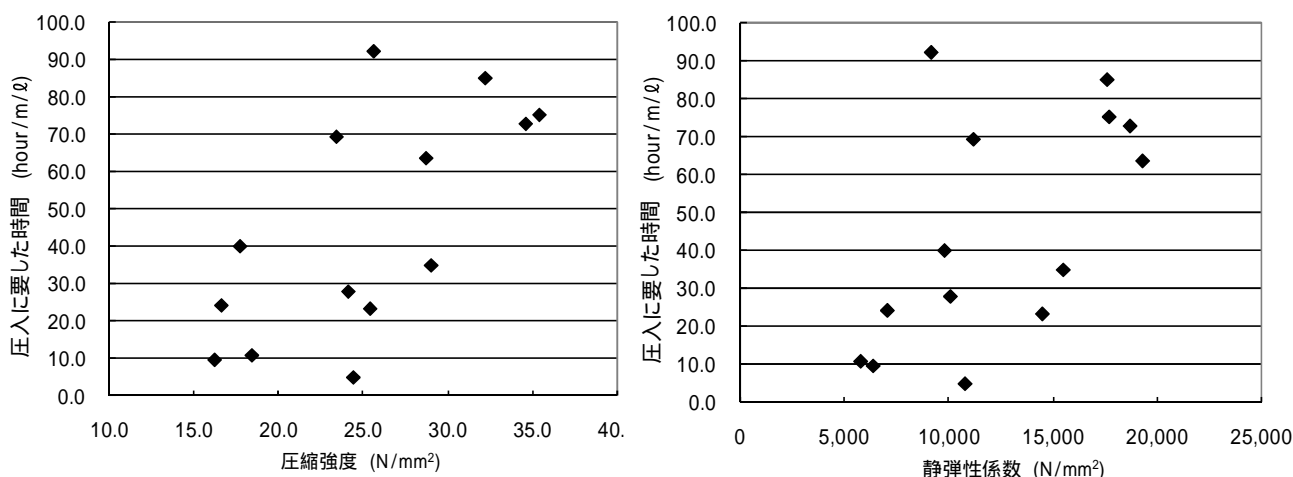


図 5-14 圧縮強度・弾性係数と内部圧入に要する時間との関係（単位量あたり）

5.3.2 亜硝酸リチウムの内部圧入のしやすさに関するパラメータ k

(1) 設計圧入時間の定式化

図 5-14 より、亜硝酸リチウムの内部圧入に要する時間はコンクリートの劣化程度およびコンクリート内の微細構造によって影響を受け、それらの程度は圧縮強度あるいは静弾性係数を指標として表現できることが示された。したがって、設計圧入時間の算定には、対象構造物の圧縮強度または静弾性係数を考慮した算定式を用いる必要がある。そのために、亜硝酸リチウムの内部圧入のしやすさに関するパラメータ k_a を導入し、これを圧縮強度および静弾性係数の関数とした。このパラメータ k_a を用いて、亜硝酸リチウムの設計圧入時間 t を式 5-1～5-3 のように表した。

$$t = Q / q \quad \text{式 5-1}$$

$$q = F(k_a) \quad \text{式 5-2}$$

$$k_a = h(f'_c) \text{ または } h(E_c) \quad \text{式 5-3}$$

ここに、 t : 設計圧入時間

Q : 圧入孔 1 孔あたりに圧入する亜硝酸リチウム量

q : 時間あたりの圧入量

$F(k_a)$: 時間あたりの圧入量を求める関数

k_a : 亜硝酸リチウムの内部圧入のしやすさに関するパラメータ

$h(f'_c), h(E_c)$: k_a を求める関数

f'_c, E_c : ASR によるコンクリートの劣化程度の指標 (圧縮強度, 静弾性係数)

ここですで、式 5-2 の時間あたりの圧入量を求める関数 F について実際のリチウムイオン内部圧入工の施工を想定すると、亜硝酸リチウムの内部圧入のしやすさに関するパラメータ k_a 以外に、圧力、圧入孔径、対象部材厚さが影響すると考えられる。これまでの施工における圧入管理の経験から、圧入開始後しばらくすると時間あたりの注入量はほぼ一定となる傾向を確認している。すなわち、亜硝酸リチウムの内部圧入においては概ね定圧、定流量の浸透となっていると推測することができる。そこで、亜硝酸リチウムの時間あたりの注入量 q は井戸の揚水や地下水流動問題などによく用いられている定常放射状流れの式を用いて表現することを試みた。定常放射状流れのイメージを図 5-15 に示す。式 5-4 は定常放射状流れの式を、部材厚 L 、径 D の圧入孔において $P/\rho g$ なるポテンシャルを与えたときの、亜硝酸リチウムの時間あたりの圧入量 q を算定する式としたものである。

$$q = f(k_a, L, P, D) = 2\pi k_a L \frac{P}{\rho g} \cdot \frac{1}{\ln(4L/D)} \quad (\text{m}^3/\text{hour}) \quad \text{式 5-4}$$

ここに、 $f(k_a, L, P, D)$: 時間あたりの圧入量を求める関数

P : 設計注入圧力 (MPa=10⁶N/m²)

ρ : 抑制剤の密度 (=1,200) (kg/m³)

g : 重力加速度 (=9.8) (m/sec²)

L : 部材厚(m)

D : 圧入孔径(m)

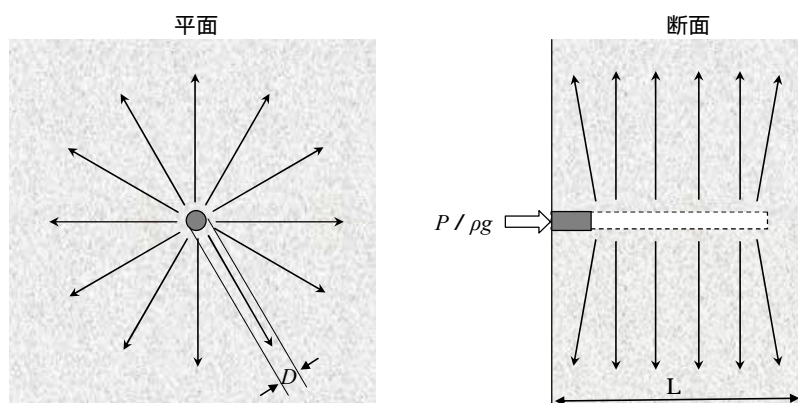


図 5-15 定常放射状流れのイメージ

(2) 圧入のしやすさに関するパラメータ k の傾向

ASR で劣化したコンクリート中の亜硝酸リチウムの浸透メカニズムは、経験的にひび割れ内の浸透、連続空隙内の浸透、コンクリートマトリックス中への圧力勾配や濃度勾配による移動などが複合的に関係していると推察され、式 5-4 で想定しているモデルとは異なる部分も当然あると考えられるが、現状ではそれを詳細にモデル化し考慮することは困難である。しかし、施工実績においては概ね定圧力、定流量の浸透となっていることや、亜硝酸リチウムの内部圧入のしやすさに関するパラメータ k を施工データに基づく経験式とすることで、 k は ASR で劣化したコンクリート中の浸透性状の不確定性を含んだ値を与え、式 5-4 により現時点で得られている施工データのレベルで概ね実施工に即した時間あたりの圧入量 q を推定することができると考えられる。式 5-4 を k について書き直すと式 5-5 となる。

$$k_{\alpha} = \frac{q \cdot g}{2\pi PL} \ln \left[\frac{4L}{D} \right] \quad \text{式 5-5}$$

表 5-4 亜硝酸リチウムの内部圧入のしやすさに関するパラメータ k 算定結果

	コンクリート物性		内部圧入条件						算定結果	
	圧縮強度 (N/mm ²)	静弾性 係数 (N/mm ²)	平均時間 + 1.645Sd (hour)	1孔あたりの 亜硝酸リチウム 圧入量Q (m ³)	時間あたりの 圧入量q (m ³ /hour)	平均 部材厚 L (m)	圧入孔径 D (m)	注入圧力 P (MPa)	k (m/hour)	k (m/sec)
擁壁 No.1	25.6	9,180	685	1.06E-02	1.55E-05	0.7	0.034	0.5	3.65E-07	1.01E-10
擁壁 No.2	16.2	6,400	72	1.06E-02	1.47E-04	0.7	0.034	0.5	3.47E-06	9.65E-10
擁壁 No.3	16.6	7,080	192	1.13E-02	5.89E-05	0.7	0.034	0.5	1.39E-06	3.86E-10
擁壁 No.4	18.4	5,800	86	1.13E-02	1.31E-04	0.7	0.034	0.5	3.10E-06	8.61E-10
擁壁 No.5	23.4	11,200	549	1.13E-02	2.06E-05	0.7	0.034	0.5	4.86E-07	1.35E-10
擁壁 No.6	32.2	17,600	673	1.13E-02	1.68E-05	0.7	0.034	0.5	3.96E-07	1.10E-10
擁壁 No.7	34.6	18,700	577	1.13E-02	1.96E-05	0.7	0.034	0.5	4.62E-07	1.28E-10
擁壁 No.8	28.7	19,300	504	1.13E-02	2.24E-05	0.7	0.034	0.5	5.29E-07	1.47E-10
橋脚 No.1	24.4	10,800	175	1.94E-02	1.11E-04	1.8	0.034	0.5	1.23E-06	3.43E-10
橋台 No.1	17.7	9,820	118	4.90E-03	4.15E-05	0.6	0.034	0.5	1.10E-06	3.06E-10
橋台 No.2	35.4	17,700	488	5.40E-03	1.11E-05	1.2	0.020	0.6	1.58E-07	4.38E-11
橋台 No.3	29.0	15,500	302	7.20E-03	2.38E-05	1.2	0.020	0.6	3.40E-07	9.44E-11
橋台 No.4	25.4	14,500	189	6.20E-03	3.28E-05	1.3	0.020	0.6	4.38E-07	1.22E-10
橋台 No.5	24.1	10,100	182	5.00E-03	2.75E-05	1.3	0.020	0.6	3.67E-07	1.02E-10

この式5-5を用いて表5-3の施工データから k を算定した結果を表5-4および図5-16に示す。亜硝酸リチウムの内部圧入のしやすさに関するパラメータ k は、圧縮強度または静弾性係数と負の相関が見られ、ひび割れのない健全なコンクリートの一般的な浸透性（透水係数で $1.0 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-14} \text{m/sec}$ ）に比べ、やや大きい値となっている。

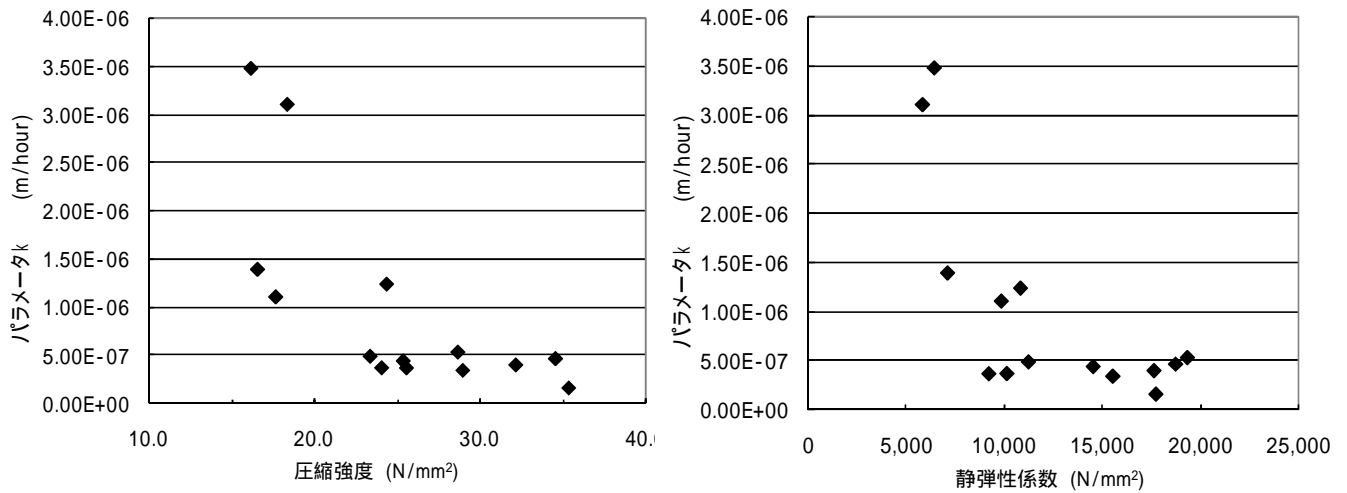


図 5-16 亜硝酸リチウムの内部圧入のしやすさに関するパラメータ k の傾向

5.3.3 亜硝酸リチウムの内部圧入に要する時間の算定

(1) 設計圧入時間の算定

図 5-17 は圧縮強度および静弾性係数に関する亜硝酸リチウムの圧入のしやすさに関するパラメータ k の回帰分析を行ったものである。得られた回帰式を亜硝酸リチウムの圧入のしやすさに関するパラメータ k の経験式 h (式 5-6, 式 5-7) とした。

k (圧縮強度より)

$$k_a = h(f'_c) = 1 \times 10^{-5} \cdot e^{-0.1130 f'_c} \quad \text{式 5-6}$$

k (静弾性係数より)

$$k_a = h(E_c) = 4 \times 10^{-6} \cdot e^{-0.0001 E_c} \quad \text{式 5-7}$$

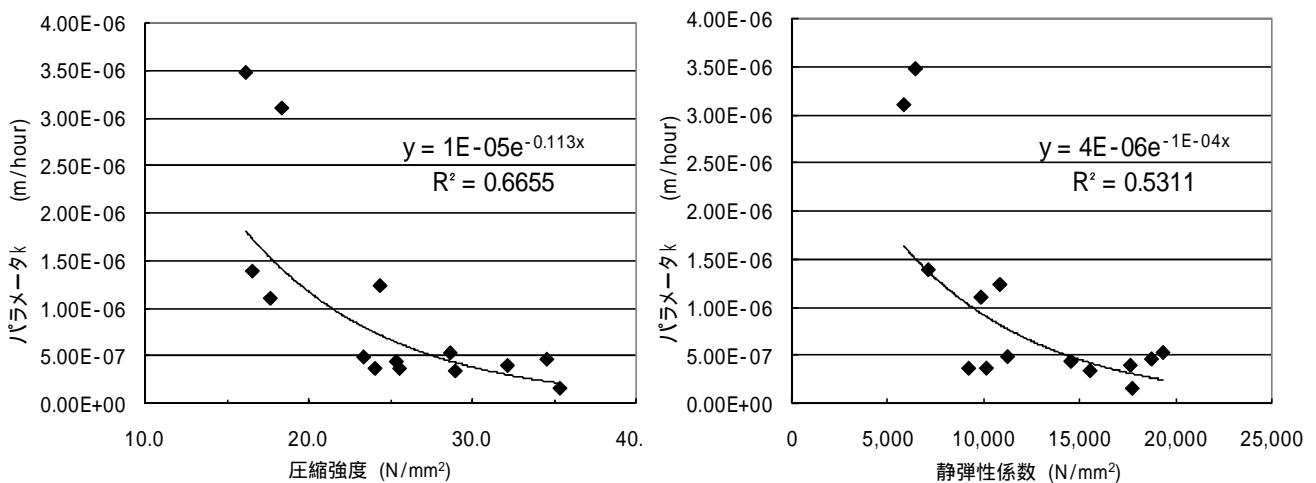


図 5-17 内部圧入のしやすさに関するパラメータ k の算定結果と回帰式

亜硝酸リチウムの設計圧入時間は、式 5-1, 式 5-4, 式 5-6 および式 5-7 を用いて算定することができる。表 5-5 は検討に用いた施工データについてこれらの式を適用し、設計圧入時間 t を求めたものである。表 5-5 より、圧縮強度 f'_c と静弾性係数 E_c それぞれから算定した設計圧入時間 t の値 28 ケースと、実際の施工データから得られた注入完了時間の平均値 + 1.645SD (95% の確率で圧入が完了する時間) の値とを比較してみると、全体の 36% に相当する 10 ケースにおいて設計圧入時間以内で実際の内部圧入作業が完了している。それ以外の 18 ケースは実際の内部圧入完了が設計圧入時間を超えているものの、その中の 5 ケースにおいては設計圧入時間と実際の内部圧入完了時間との差が 10% 未満に収まっている。残りの 13 ケースは設計圧入時間と実際の内部圧入完了時間との差が比較的大きく、対象構造物の状態や施工仕様によっては内部圧入に要する時間が大きくばらつく可能性を示している。

今後さらに施工データを蓄積し、内部圧入のしやすさに関するパラメータ k の算定値を増やすことによって、設計圧入時間算定式 (回帰式) の精度を向上させていくことが重要であると考えられる。

表 5-5 経験式によるパラメータ k および設計圧入時間 t の算定結果

	コンクリート物性		圧入条件	施工実績		算定結果			
	圧縮強度 (N/mm^2)	静弾性 係数 (N/mm^2)	1孔あたりの 亜硝酸リチウム 圧入量 Q (m^3)	平均圧入 完了時間 (hour)	平均時間 + 1.645Sd (hour)	k (m/hour) f'_c より	圧入に要 する時間 t (hour)	k (m/sec) E_c より	圧入に要 する時間 t (hour)
擁壁 No.1	25.6	9,180	1.06E-02	338	685	5.54E-07	451	1.20E-06	209
擁壁 No.2	16.2	6,400	1.06E-02	31	72	1.60E-06	156	1.58E-06	158
擁壁 No.3	16.6	7,080	1.13E-02	93	192	1.53E-06	174	1.48E-06	180
擁壁 No.4	18.4	5,800	1.13E-02	38	86	1.25E-06	213	1.68E-06	159
擁壁 No.5	23.4	11,200	1.13E-02	320	549	7.11E-07	375	9.79E-07	272
擁壁 No.6	32.2	17,600	1.13E-02	420	673	3.94E-07	676	5.16E-07	516
擁壁 No.7	34.6	18,700	1.13E-02	317	577	3.21E-07	831	4.62E-07	576
擁壁 No.8	28.7	19,300	1.13E-02	279	504	3.90E-07	683	4.35E-07	612
橋脚 No.1	24.4	10,800	1.94E-02	85	175	6.35E-07	340	1.02E-06	212
橋台 No.1	17.7	9,820	4.90E-03	57	118	1.35E-06	96	1.12E-06	116
橋台 No.2	35.4	17,700	5.40E-03	304	488	1.83E-07	420	5.11E-07	151
橋台 No.3	29.0	15,500	7.20E-03	165	302	3.77E-07	272	6.37E-07	161
橋台 No.4	25.4	14,500	6.20E-03	94	189	5.67E-07	146	7.04E-07	118
橋台 No.5	24.1	10,100	5.00E-03	73	182	6.57E-07	102	1.09E-06	61

(2) 実施工における設計圧入時間の算定方法の提案

リチウムイオン内部圧入工の施工工程を計画する上で、設計圧入時間は以下の手順により算定することができる。まず対象構造物からコンクリートコア試料を採取し、ASR によるコンクリートの劣化程度および本来のコンクリート内における微細構造の状態を表す指標として圧縮強度および静弾性係数を測定する。またコンクリート中のアルカリ含有量を測定し、亜硝酸リチウムの設計圧入量（例えば、Li/Na モル比 1.0 となる量）を算定する。次に対象構造物の形状に応じて圧入孔の配孔計画を行い、圧入孔間隔（例えば 500mm 間隔の千鳥配置）および圧入孔本数を決定する。圧入孔 1 孔あたりに注入する亜硝酸リチウム量 Q は、設計圧入量 / 圧入孔本数により決定される。注入圧力は対象コンクリートの劣化程度に応じて 0.5MPa ~ 1.5MPa の範囲内で設定する。内部圧入のしやすさに関するパラメータ k_a は、測定した圧縮強度、静弾性係数から式 5-6 および式 5-7 にて算定し、いずれか大きいほうの値を採用する。そのパラメータ k_a 、部材厚 L 、圧入孔径 D および設計注入圧力 P から式 5-4 にて時間あたりの注入量 q を求め、式 5-1 より設計圧入時間 t を算出する。設計圧入時間 t を 1 日あたりに注入を行う時間で除したものが設計圧入日数となる。

5.4 本章のまとめ

本章では、まず内部圧入工によりリチウムイオンを供給されたコンクリート内部におけるリチウムイオンの浸透状況を供試体実験によって明らかにし、圧入孔位置とリチウムイオンの浸透状況との関係を整理した。次にこれまでの施工実績および供試体実験により得られた内部圧入データに基づき、コンクリートの劣化程度と圧入時間との関係を整理することにより、リチウムイオンの内部圧入に要する時間の算定方法を提案した。

以下に、本章で得られた主な結果を示す。

- (1) 試薬 TDI による呈色程度とリチウムイオン含有量および亜硝酸イオン含有量との間には相関関係があり、いずれのイオン含有量も呈色が濃いほど多いことがわかった。また、両者における呈色状況の濃淡と含有量との関係および傾向が一致しており、内部圧入による亜硝酸イオンとリチウムイオンの浸透速度はほぼ同等であることが示された。このことにより、内部圧入工におけるリチウムイオン浸透確認試験として試薬 TDI による呈色反応試験が適用できると判断できる。
- (2) ASR により劣化したコンクリートにリチウムイオン内部圧入工を施工した後の亜硝酸リチウムの分布状況を確認するために、供試体をワイヤーソーで切断して試薬 TDI による呈色反応試験を実施した。その結果、圧入孔近傍のコンクリートの呈色反応は濃く、圧入孔から離れるほど呈色反応が薄くなっている状況が示された。
- (3) コンクリート表層部とコンクリート中心部の呈色状況を比べると、中心部のほうがより呈色の濃い範囲が多いことが示された。また、意図的に圧入孔を設けなかった位置付近のコンクリートでは、当然ながら呈色の濃い範囲が表れておらず、圧入孔間隔を順守する重要性が示された。
- (4) コンクリート内部の微細なひび割れに沿って、呈色の濃い部分が見られた。また、そのひび割れの周囲にも連続した呈色反応が表れていた。これらより、コンクリート中の亜硝酸リチウムの移動はコンクリート内部のひび割れに沿って優先的に行われるものの、その後はコンクリートマトリックス中への圧力勾配や濃度勾配による浸透も行われていると考えられる。
- (5) ASR によるコンクリートの劣化程度および本来のコンクリート内における微細構造の状態を表す指標として圧縮強度および静弾性係数の 2 つに着目したとき、それらの指標と亜硝酸リチウムの内部圧入に要する時間との間には相関関係が見られ、圧縮強度あるいは静弾性係数が大きいほど（劣化程度が小さいほど）内部圧入には長時間を要する傾向が認められた。
- (6) 亜硝酸リチウムの内部圧入のしやすさに関するパラメータ k を施工データに基づく経験式として回帰分析することにより、ASR によるコンクリートの劣化程度に応じた亜硝酸リチウムの設計圧入時間算定式を提案した。

【参考文献】

- 1) 土木学会：コンクリートライブラリー124 アルカリ骨材対策小委員会報告書，2005
- 2) 堀孝廣，山崎聡，榊田佳寛：防錆モルタルに関する研究，コンクリート工学論文集，第 5 巻，第 1 号，pp.89-97，1994
- 3) 井上和久，松里広昭，綾田隆史：塗布型防錆剤を用いた鉄筋コンクリートの防食工法に関する研究，日本建築仕上学会学術講演会，pp.19-22，1995
- 4) 杉浦章雄，榊原弘幸：亜硝酸リチウム塗布およびモルタル混和時の ASR コンクリート中の亜硝酸イオン，リチウムイオンの拡散性状について，コンクリート構造物の補修，補強，アップグレード論文報告集，第 8 巻，pp.179-184，2008.10

第6章 リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果の検証

6.1 本章の目的

リチウムイオン内部圧入工は、亜硝酸リチウムによるゲルの非膨張化を目的とした ASR 補修工法であり、その ASR 抑制メカニズムはゲル中の化学反応によるものである。反応性骨材を用いた ASR コンクリートまたは ASR モルタルにリチウム化合物を事前に混入することで ASR 膨張が抑制されることは、既往の研究^{1)~4)}により数多くの実験的検証が行われている。これに対し、本論の第3章では既に ASR により劣化したコンクリート供試体に対してリチウムイオンを内部圧入した場合でも、内部圧入後のコンクリートは ASR 膨張が進行しないことを明らかにした。

このリチウムイオン内部圧入工を ASR により劣化したコンクリート構造物の補修工事として適用するにあたり、本工法の適用によって得られた ASR 抑制効果を現地で確認するとともに、その ASR 抑制効果が長期間持続していることを検証する必要がある。

本章では、まず、実際に ASR 補修工事としてリチウムイオン内部圧入工が適用されたコンクリート構造物に対して施工直後に実施した亜硝酸リチウム浸透確認試験、リチウムイオン定量分析、残存膨張量試験の結果を整理し、実構造物におけるリチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果を検証した。また、それら対象構造物に対し、施工後の追跡調査を実施することにより、施工直後に得られていた ASR 抑制効果が長期間持続しているか否かについて検証を行った。

6.2 検討対象構造物

検討の対象とした構造物は、竣工後 20 年～40 年程度経過し、現在も供用中の擁壁、橋脚、橋台である。これらの構造物の詳細調査が行われた結果、ASR による劣化を受けていると判定され、2003 年度～2008 年度でリチウムイオン内部圧入工による補修工事を適用された。表 6-1 に検討対象構造物の一覧を、図 6-1～図 6-4 に対象構造物の外観または施工状況を示す。いずれの構造物も、内部圧入工の施工に先立って測定したコンクリート中のアルカリ含有量を基に、Li/Na モル比 1.0 となる量の亜硝酸リチウムを内部圧入した。また、採取コアにて実施した圧縮強度試験の結果よりコンクリートの引張強度を推定し、その引張強度の 1/3 を上限として設計注入圧力を設定した。

表 6-1 検討対象構造物一覧

番号	対象構造物	種別	場所	施工年度	亜硝酸リチウム 圧入量(kg/m ³)	設計圧力 (MPa)	施工後の 経過年数
	日御碕擁壁	擁壁	島根県	2003 年	12.8	0.5～0.7	6 年
	海田高架橋	橋脚・橋台	広島県	2004 年	24.8	0.5～1.0	5 年
	陶橋	橋台	香川県	2005 年	19.7	0.5～1.1	4 年
	施設内擁壁	擁壁	岡山県	2005 年	23.5	0.5～0.7	4 年



図 6-1 日御碕擁壁 施工状況



図 6-2 海田高架橋橋脚 施工状況



図 6-3 陶橋橋台 施工状況



図 6-4 施設内擁壁 施工前の外観

6.3 ASR 抑制効果の検証方法

(1) 亜硝酸リチウムの浸透確認試験

リチウムイオン内部圧入工は、加圧注入された亜硝酸リチウムがコンクリート内部の想定された範囲に適切に浸透することで、その ASR 抑制効果を発揮することができる。内部圧入はコンクリートに削孔した圧入孔より行われ、その圧入孔は 500mm 間隔の千鳥配置とされる。第 5 章において、圧入孔から加圧注入された亜硝酸リチウムの浸透は、圧入孔を中心とする同心円状の移動となり、中心から離れるほどリチウムイオンの含有率は低くなる傾向が見られることを示した。このことから、図 6-4 に示すとおり千鳥配置された圧入孔 3 箇所の中央位置において亜硝酸リチウムの浸透が確認できれば、内部圧入によりコンクリート全体に亜硝酸リチウムを供給できていると推察することができる。

そこで、コンクリート中の亜硝酸リチウムの浸透範囲を確認するために、施工事例 日御碕擁壁と 海田高架橋において浸透確認試験を実施した。試験方法は試薬 TDI による呈色反応試験とし、亜硝酸リチウムの内部圧入作業が完了した 2 日後に、図 6-4 に示す圧入孔間の中央部付近より 20mm、 $L=200\text{mm}$ 程度の小径コアを採取してその表面に試薬 TDI を噴霧して呈色反応状況を観察した。採取したコアに茶褐色の呈色が見られたら、想定どおりに亜硝酸リチウムが浸透していると見なすことができる。このときの呈色の程度は第 5 章の検討結果に準じ、図 6-5 に示す「反応大」「反応中」「反応小」の呈色状況（図 5-5 を再掲）を目安とする。

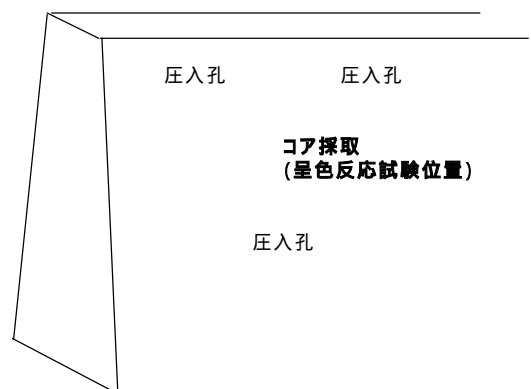


図 6-4 亜硝酸リチウムの浸透確認試験の位置

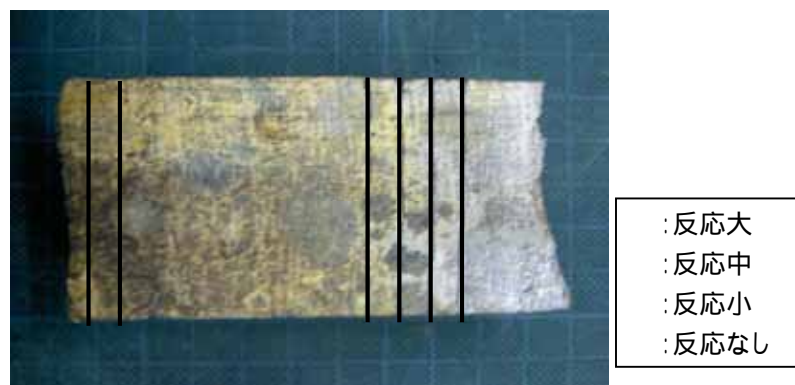


図 6-5 TDI 呈色反応の目安（図 5-5 再掲）

(2) 残存膨張量試験

リチウムイオン内部圧入工を適用する目的は、対象コンクリート構造物の ASR 膨張性を消失させ、施工後の ASR 進行を抑制することにある。リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズムとして提唱されているゲル中の Na と圧入された Li のイオン交換によるゲルの非膨張化を示唆するゲル中のリチウムイオンの分布状況と、ゲル中の Na および Li の含有率について第 4 章で示した。

コンクリートの ASR 膨張性を示す試験方法として残存膨張量試験が挙げられる。残存膨張量試験は将来的な ASR 膨張の可能性を示す試験であるため、リチウムイオン内部圧入工を適用し、ASR 進行が抑制されたコンクリートは残存膨張量試も低減されているはずである。そこで、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果を定量的に確認するために、施工事例 日御碕擁壁、陶橋および施設内擁壁において、施工前、施工後に採取したコンクリートコアを用いて残存膨張量試験を実施した。残存膨張量試験方法は促進環境を 40℃、95%RH とする JCI-DD2 法⁵⁾および促進環境を 80℃、1N NaOH 溶液浸せきとするカナダ法⁶⁾の 2 種類とし、JCI-DD2 法に用いるコアは 100×L250mm、カナダ法に用いるコアは 50×L150mm のサイズで対象構造物からダイヤモンドコアドリルにて採取した。施工前のコア採取時期は内部圧入工を行う 2 週間～4 週間前、施工後のコア採取時期は内部圧入作業完了の 1 週間～2 週間後とした。

JCI-DD2 法による 40℃、RH95%条件下での測定は、コアの基長測定後、まず温度 20℃、相対湿度 95%の条件下で約 2 週間の標準養生を行い、その間の膨張ひずみを測定して開放膨張量とした。その後、温度 40℃、相対湿度 95%の条件下で 13 週間の促進養生を行い、その間の膨張ひずみを測定して残存膨張量とした。膨張ひずみの測定は、ゲージプラグを接着したステンレス製バンドをコアに取り付け、コンタクトゲージにて計測した。カナダ法による 80℃、1N NaOH 溶液浸せき条件下での測定は、80℃の温水中に 24 時間保ち、80℃における基長を測定した後、80℃、1N の NaOH 溶液中に浸せきして 14 日～21 日間の促進養生を行い、その間の膨張ひずみを測定した。図 6-6 にコアの膨張ひずみ測定状況を示す。



図 6-6 コアの膨張ひずみ測定状況

6.4 リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果の検証

6.4.1 亜硝酸リチウムの浸透状況による検証

施工事例 日御碕擁壁にて 4 本、施工事例 海田高架橋にて 43 本実施した呈色反応試験の結果を表 6-2 に示す。全採取コアの約 74%に当たる 35 本において、コア表面の 70%程度以上の範囲に「反応大」および「反応中」に相当する呈色反応がみられた。また、残り 26%に当たる 12 本の採取コアにおいても、コア表面に斑状の呈色反応、またはコンクリート内部のひび割れ（コアの不連続箇所）に沿った呈色反応がみられており、全く呈色反応示さないコアはみられなかった。

内部圧入による亜硝酸リチウムのコンクリート中の浸透経路は、主にコンクリート内部の微細なひび割れを通じた移動および連続空隙を通じたコンクリートマトリックス中の移動であると考えられる。コア表面の 70%以上に呈色が見られた箇所には、ひび割れを通じた浸透およびコンクリートマトリックス中の浸透が行われ、コア表面が斑上の呈色を示した箇所には、ひび割れを通じた移動が支配的であったと推察される。呈色反応状況に差はみられたものの、圧入孔間の中央部付近から採取した全てのコア表面に呈色反応がみられたことから、各圧入孔間の範囲のコンクリート中には亜硝酸リチウムが浸透していたと判断することができる。

コンクリート内部に亜硝酸リチウムが適切に浸透していることが、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果を得るための前提条件となる。そのため、実施工においてはこの TDI 呈色反応による浸透確認試験を実施し、亜硝酸リチウムの浸透状況を構造物毎に確認することが重要である。

表 6-2 亜硝酸リチウム浸透確認試験(TDI 呈色反応試験)の結果

施工対象		施工面積 (m ²)	試験数 (本)	コア試料表面の呈色反応状況 (20mm, L=200mm)
日御碕擁壁		20.0	4	4本中3本:表面積の70%以上に「反応大」および「反応中」、残り30%は「反応小」 4本中1本:ひび割れ付近に「反応大」、それ以外は「反応小」
海田高架橋	A2橋台	39.0	6	6本中5本:表面積の70%以上に「反応大」および「反応中」、残り30%は「反応小」 6本中1本:斑状に「反応中」および「反応小」
	A3橋台	36.0	6	6本中6本:表面積の70%以上に「反応大」および「反応中」、残り30%は「反応小」
	UP3橋脚	51.0	7	7本中4本:表面積の70%以上に「反応大」および「反応中」、残り30%は「反応小」 7本中2本:斑状に「反応中」および「反応小」 7本中1本:ひび割れ付近に「反応大」、それ以外は「反応小」
	P15橋脚	58.0	10	10本中6本:表面積の70%以上に「反応大」および「反応中」、残り30%は「反応小」 10本中2本:斑状に「反応中」および「反応小」 10本中2本:ひび割れ付近に「反応大」、それ以外は「反応小」
	RP27橋脚	24.0	4	4本中3本:表面積の70%以上に「反応大」および「反応中」、残り30%は「反応小」 4本中1本:ひび割れ付近に「反応大」、それ以外は「反応小」
	RP28橋脚	12.0	3	3本中3本:表面積の70%以上に「反応大」および「反応中」、残り30%は「反応小」
	RP29橋脚	11.0	2	2本中2本:表面積の70%以上に「反応大」および「反応中」、残り30%は「反応小」
	RP31橋脚	10.0	2	2本中1本:表面積の70%以上に「反応大」および「反応中」、残り30%は「反応小」 2本中1本:斑状に「反応中」および「反応小」
	RP34橋脚	17.0	3	3本中2本:表面積の70%以上に「反応大」および「反応中」、残り30%は「反応小」 3本中1本:ひび割れ付近に「反応大」、それ以外は「反応小」

6.4.2 施工前後の残存膨張量試験による検証

(1) JCI-DD2 法による残存膨張量

施工事例 日御碕擁壁における JCI-DD2 法 (40 , 95%RH) の条件下での残存膨張量試験結果を図 6-7 に示す。コアの採取位置は圧入孔から 100mm 離れた位置とした。圧入孔の間隔は 500mm としているため、このコア採取位置は圧入孔の近傍となり、そこに含まれるリチウムイオン量も全体平均よりは濃い可能性がある。コアの採取本数は施工前に 1 本、施工後に 3 本とした。

開放膨張量と残存膨張量の合計である全膨張量を見ると、施工前では 0.055% を示していたのに対し、施工後の全膨張量の平均値は 0.013% であり、施工前に比べて 23.6% にまで低下していた。残存膨張量で比較すると、施工前は 0.041%，施工後の平均値は 0.010% であり、施工前に比べて 24.4% にまで低下していた。ここで示された全膨張量および残存膨張量の低減幅が、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果であると見なすことができる。

JCI-DD2 法における判定基準の 1 例として、13 週間で 0.05% 以上の膨張量を有害とみなす基準がある⁷⁾。この判定基準に照らし合わせてみると、施工前の全膨張量が 0.055% で有害と判定されていたのに対し、施工後は 0.013% で無害の範囲に低減されており、将来的な ASR 膨張進行の可能性が低下しているといえる。ここで、この判定基準の 1 例である 0.05% という数値自体はひとつの目安に過ぎず、0.05% を下回れば無条件で無害と判定できるものではない。しかし、同一条件下で実施した残存膨張量試験の結果として、将来的な膨張の可能性を表す残存膨張量が施工後に 24.4% にまで低減しており、その値が判定基準 0.05% を下回っていることから、今後この日御碕擁壁のコンクリートが ASR により再劣化するリスクは極めて小さいと考えられる。

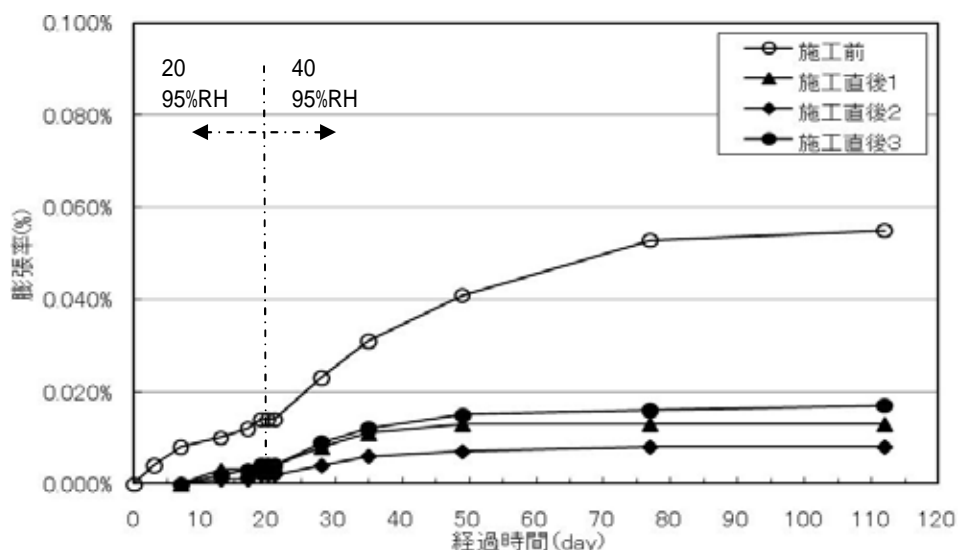


図 6-7 日御碕擁壁の残存膨張量(JCI-DD2 法)

(2) カナダ法による残存膨張量

施工事例 陶橋におけるカナダ法（80℃，1N NaOH 溶液浸せき）の条件下での残存膨張量試験結果を図 6-8 に示す．コアの採取位置は圧入孔から 250mm 離れた位置とした．圧入孔の間隔は 500mm としているため，このコア採取位置は隣り合う圧入孔間の中央部分となる．コアの採取本数は施工前，施工後ともに各 1 本とした．

施工前コアの膨張率は，14 日で 0.088%，28 日で 0.125%を示した．それに対し，施工後のコアは 14 日で 0.065%，28 日で 0.085%の膨張率を示した．両者を比較すると，施工後のコア試料の膨張率は，14 日で施工前の値の 73.9%，28 日で 68.0%まで低下しており，リチウムイオン内部圧入工による ASR 膨張抑制効果が認められる．

カナダ法による判定基準の 1 例として，火山岩を含む健全なコンクリート構造物の 21 日後の膨張率が 0.1%未満であり，ASR の変状が見られるコンクリート構造物の 21 日後の膨張率は 0.1%以上となることが多いとが報告されている⁸⁾．この判定基準に照らし合わせてみると，施工前の膨張率は 21 日で 0.112%であり，ASR が有害のレベルにあることを示している．それに対し，施工後の膨張率は 21 日後で 0.081%，さらに 28 日まで延長しても 0.085%であり，上記の判定基準を下回っていることがわかる．以上より，リチウムイオン内部圧入工を適用された陶橋のコンクリートは，膨張性に関して健全なコンクリートと同等とみなすことができ，今後 ASR 劣化が進行する可能性は低いと判断することができる．

ここで，図 6-8 で示したカナダ法による膨張率の低減幅は，図 6-7 の JCI-DD2 法に比べて小さいようにも見受けられる．これは，カナダ法の促進環境が外部から強制的に強アルカリを供給する過酷なものであり，JCI-DD2 法に比べて膨張率が大きく表れる傾向があることに起因するものと考えられる．

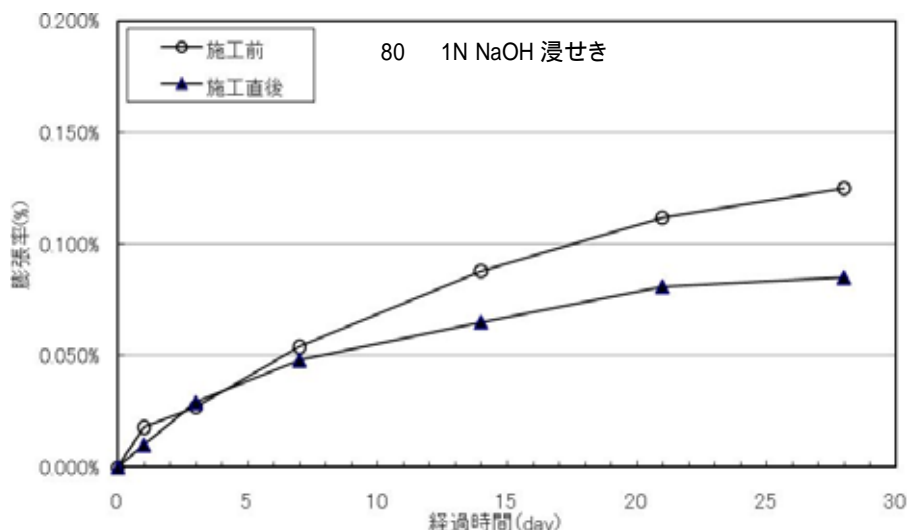


図 6-8 陶橋の残存膨張量(カナダ法)

(3) JCI-DD2 法とカナダ法における残存膨張量の傾向の相違

施工前後の残存膨張量を比較することは、リチウムイオン内部圧入工による ASR 膨張抑制効果を定量的に示すことができるため、本工法の効果検証方法として有効であると考えられる。ここで、残存膨張量試験方法を JCI-DD2 法とした場合、コア採取から試験結果を得るまでに最低 3 ヶ月を要するため、施工工期内に結果を得ることが困難となることが多い。そこで、より短期間（21 日程度）で結果を得ることのできるカナダ法による残存膨張量試験も試みたが、図 6-7 と図 6-8 が示すとおり、施工前後の膨張傾向の表れ方に相違があるように見受けられる。そこで、施工事例 施設内擁壁に対し、JCI-DD2 法とカナダ法の両方の試験方法を適用し、両者における施工前後の膨張傾向の表れ方について検討を行った。コアの採取本数は JCI-DD2 法とカナダ法いずれも施工前、施工後に各 1 本とした。残存膨張量試験に先立ち、偏光顕微鏡観察による岩種判定を行った結果、本擁壁のコンクリートに使用されている反応性骨材は古銅輝石安山岩の碎石であることがわかった。

まず、JCI-DD2 法（40℃，95%RH）条件下での促進膨張試験結果を図 6-9 に示す。全膨張量を見ると、施工前は 0.081%を示していたのに対し、施工後は 0.018%であり、施工前に比べて 22.2%にまで低下していた。残存膨張量で比較すると、施工前は 0.052%、施工後は 0.014%であり、施工前に比べて 26.9%にまで低下していた。将来的な膨張の可能性を表す残存膨張量が施工後に 26.9%にまで低減されており、その値も JCI-DD2 法の判定基準のひとつである 0.05%を下回っているため、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果が得られていることが示されている。

次に、同じ施設内擁壁におけるカナダ法（80℃，1N NaOH 溶液浸せき）の条件下での残存膨張量試験結果を図 6-10 に示す。施工前コアの膨張率は、14 日で 0.161%、21 日で 0.215%、28 日で 0.256%を示した。それに対し、施工後のコアは 14 日で 0.073%、21 日で 0.091%、28 日で 0.110%の膨張率を示した。両者を比較すると、施工後のコア試料の膨張率は、14 日で施工前の値の 45.3%、21 日で 42.3%まで低下しており、リチウムイオン内部圧入工により以後の ASR 膨張の可能性が低減されていることが示されている。

図 6-9 に示した JCI-DD2 法の結果と図 6-10 に示したカナダ法の結果を比べてみると、どちらの試験方法においても施工前の膨張率に比べて施工後の膨張率は低下している状況が表れており、リチウムイオンを内部圧入したことにより ASR 膨張性が低減されたことが相対的に示されている。しかし図 6-9 を見ると、JCI-DD2 法の判定基準のひとつである 13 週で 0.05%という基準値に対し、施工後の全膨張率が 0.018%であり、基準値に対して十分に余裕があることが示されている。一方、図 6-10 をみると、カナダ法の判定基準のひとつである 21 日で 0.1%という基準値に対し、施工後の 21 日目の膨張ひずみが 0.091%と基準値より若干小さいのみである。さらに、28 日目の膨張ひずみは 0.1%を超え、0.110%を示している。このカナダ法による残存膨張量試験結果は、JCI-DD2 法と併用していなければ、リチウムイオン内部圧入工による ASR 膨張抑制効果が十分に得られていないと判断してしまうことも考えられる。

リチウムイオン内部圧入工による ASR 膨張抑制効果を検証するために実施した JCI-DD2 法とカナダ法による残存膨張量試験結果で、このような膨張傾向の表れ方の相違が見られたのは、主にカナダ法の促進環境に起因するものと考えられる。カナダ法の促進環境は外部から強制的

に強アルカリである NaOH を供給する過酷なものである。NaOH 溶液中にコアを浸せきすることによって、当然コンクリート内部のナトリウムイオン含有率が增大する。ここで、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果は、コンクリート中の Na と圧入した Li とのイオンバランスに影響を受ける。第 3 章にて、内部圧入によってリチウムイオンを供給する場合の必要リチウムイオン量は、Li/Na モル比で 0.6 以上であることを示した。実施工においては、施工誤差や表面からの漏れなどをロス計上し、Li/Na モル比で 1.0 となる亜硝酸リチウム量を内部圧入している。内部圧入が完了し、ゲル中での Na と Li のイオン交換によりゲルが非膨張化され、以後の ASR 膨張が進行しなくなった状態を表しているのが図 6-9 の JCI-DD2 法の結果であり、一旦は膨張性を失ったコアに NaOH が供給されたことにより、Na と Li のイオンバランスが崩れて再び膨張傾向を示し出した状態を表しているのが図 6-10 のカナダ法の結果であると推察する。供用中のコンクリート構造物でカナダ法に相当するような強アルカリ供給環境は考えにくく、リチウムイオン内部圧入工による ASR 膨張抑制効果を定量的に示す残存膨張量試験としては、カナダ法は適していないと考えることができる。

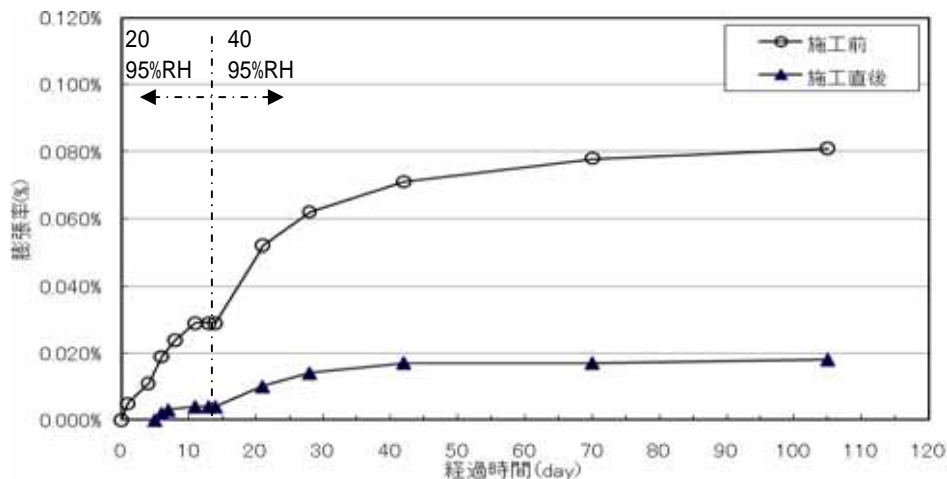


図 6-9 施設内擁壁の残存膨張量 (JCI-DD2 法)

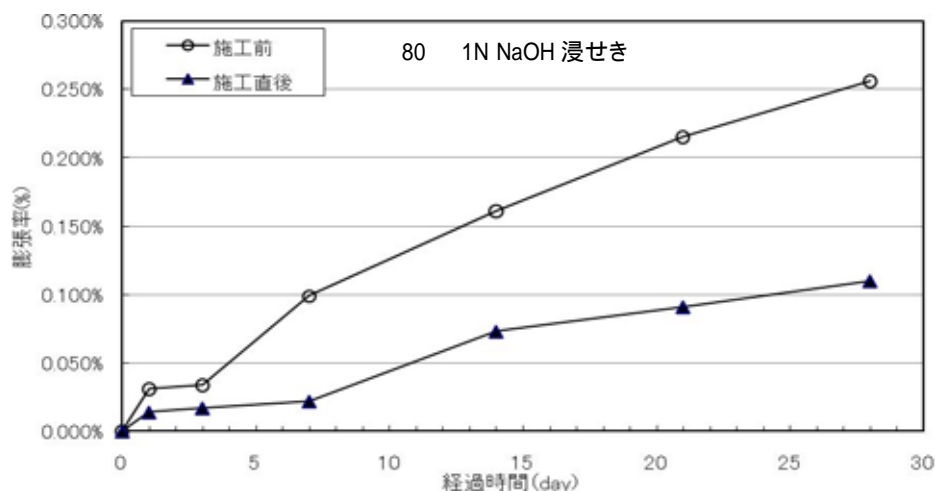


図 6-10 施設内擁壁の残存膨張量 (カナダ法)

6.5 リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果の長期耐久性

6.5.1 ASR 抑制効果の長期耐久性の検証方法

リチウムイオン内部圧入工により ASR 抑制効果を得るためには、対象コンクリートのアルカリ含有量に応じて ASR 抑制に必要となる亜硝酸リチウムを内部圧入し、リチウムイオンをコンクリート内部に適切に浸透させることが必要である。コンクリート内部のリチウムイオン浸透状況は、内部圧入完了時に現地にて TDI 呈色反応による浸透確認試験を行うことにより検証することができる。また、リチウムイオン内部圧入工による ASR 膨張性の低減効果は、施工前後の残存膨張量試験の結果を比較することによって定量的に検証することができる。施工後の残存膨張量が低減された状態とは、コンクリート内部のアルカリシリカゲルがリチウムイオンによって非膨張化され、以後の ASR 膨張進行の可能性が低減された状態を指すものと考えられる。リチウムイオンによって一旦非膨張化されたゲルは、Na と Li とのイオンバランスが急激に変化しない限り、再び膨張性を獲得することはないと推察され、このことからリチウムイオン内部圧入工を施工した構造物は、基本的に ASR による再劣化を引き起こす可能性は極めて低いと考えられる。

しかし、リチウムイオン内部圧入工を施工した最も古い構造物でさえ、施工後 6 年が経過したに過ぎず、本工法による ASR 抑制効果の長期持続性、長期耐久性に関して実構造物での検証は十分になされているとはいえない。そこで、表 6-1 に示した施工事例 陶橋に対して外観変状追跡調査を行い、リチウムイオンを内部圧入して 4 年経過した段階での外観変状の有無、ASR 再劣化の兆候の有無などについて確認を行った。施工後の構造物に ASR による再劣化が生じていない状態を ASR 抑制効果が持続している状態とみなし、長期耐久性の検証方法として外観目視による追跡調査を主軸とすることとした。

また、施工事例 施設内擁壁に対して、施工後 4 年経過した段階で再びコアを採取し、JCI-DD2 法による残存膨張量試験を実施した。この構造物は図 6-9 に示したとおり、施工直後の残存膨張量が低減されていることを確認している。その構造物にて施工後 4 年目においても施工直後と同様に残存膨張量が低減されている状態が示されたら、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果が持続していると定量的に判断することができる。

長期耐久性を論じるうえで施工後 4 年というスパンは短いと言わざるを得ないが、例えば表面保護工による ASR 補修事例の中にたまに見られる再劣化事例では、補修後わずか数年で塗膜を破るほどのひび割れが再発生するケースも見受けられるため、リチウムイオン内部圧入後 4 年経過した段階での追跡調査にも意味があると考えられる。もちろん、この追跡調査は今後も定期的に継続し、10 年後、20 年後と、構造物の供用期間中にわたって ASR 抑制効果が持続していることを確認していくことが前提である。

また、ここでは実施していないが、施工後のコンクリート表面にコンタクトチップを設置し、コンタクトゲージにて定期的にチップ間のコンクリートひずみを測定することによって、ASR 膨張の進行の有無を定量的に示すことができると考えられる。

6.5.2 外観変状調査

(1) 対象構造物の施工前の ASR 劣化状況

リチウムイオン内部圧入工を施工する直前の 2005 年 9 月に撮影した陶橋 A1 橋台の ASR 劣化状況を図 6-11 に示す。亀甲状のひび割れが橋台全面に多数発生しており、ひび割れの一部からは漏水が見られ、橋台支承面や背面からの水分がコンクリート内部およびひび割れを通じて橋台前面側へと浸透している状況が確認できた。ひび割れ幅は 0.2mm～0.5mm のものが最も多く、中には 1.0～3.0mm の幅のひび割れも見られた。図 6-12 に陶橋 A1 橋台の変状図を示す。

本橋台の圧縮強度は 35.4N/mm^2 、静弾性係数は 12.7N/mm^2 、アルカリ含有量は 4.6kg/m^3 、残存膨張量は図 6-8 に示したとおり、カナダ法で 21 日目の膨張率が 0.112%であった。



図 6-11 陶橋 施工前の ASR 劣化状況

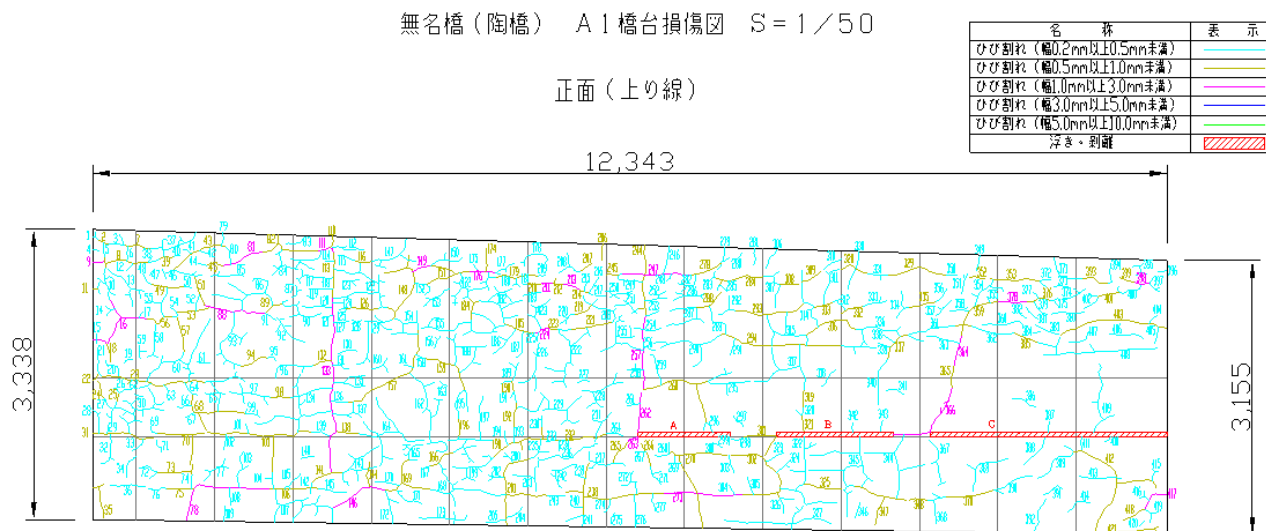


図 6-12 陶橋 A1 橋台変状図

(2) 施工後 4 年経過した構造物の外観状況

リチウムイオン内部圧入工の施工が完了して 4 年が経過した 2009 年 8 月に撮影した陶橋 A1 橋台の外観状況を図 6-13 に示す。本橋の施工では、亜硝酸リチウムを内部圧入した後のコンクリート表面に表面被覆工を施していないため、コンクリート表面の状況を直接確認することができる。コンクリート表面を入念に近接目視調査した結果、ASR 再劣化またはその前兆とみなせるような外観変状は認められなかった。

A1 橋台前面に見られるひび割れ注入跡を図 6-14 に示す。これは、亜硝酸リチウムを内部圧入する前処理として幅 0.2mm 以上のひび割れに超微粒子セメント系ひび割れ注入材を注入した痕跡である。この注入材はひび割れ追従性も持たない材料であるが、このひび割れ注入跡は健全な状態が保たれていた。また、A1 橋台側面の施工範囲と未施工範囲の境界付近の状況を図 6-15 に示す。未施工部分には幅 2.0mm 程度のひび割れが見られたが、施工範囲には新たなひび割れなどの変状は見られない。これらの結果から、リチウムイオン内部圧入工を施工してから現在までの 4 年間で ASR の進行を伺わせるような変状やその兆候は認められず、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果は持続しているものと判断することができる。



図 6-13 陶橋 施工後 4 年経過した外観状況



図 6-14 ひび割れ注入跡の状況



図 6-15 施工境界付近の状況

6.5.3 施工後4年経過した構造物の残存膨張量

2005年8月にリチウムイオン内部圧入工を施工した施工事例 施設内擁壁における、施工直前、施工直後および施工後4年経過時の残存膨張量試験結果（JCI-DD2法）を図6-16に示す。

まず、施工前と施工直後に着目して両者の膨張傾向を比較する。全膨張量を見ると施工前では0.081%を示していたのに対し、施工後は0.018%となっており、施工前に比べて22.2%にまで低減されていた。残存膨張量を見ると施工前で0.052%、施工後に0.014%となっており、施工前に比べて26.9%にまで低減されていた。これらより、施工直後においてはリチウムイオン内部圧入によるASR抑制膨張効果が得られていたと判断することができる。

次に、施工直後と施工後4年経過時に着目し、促進環境40℃、95%RHで4週目までの両者の膨張傾向を比較する。促進4週目における全膨張量を見ると、施工直後で0.017%を示していたのに対し、施工後4年経過時では0.025%と若干高い値を示した。ただし、促進4週目における施工前の値0.071%と比べると、施工後4年経過しても35.2%にまで低減されており、依然として高いASR膨張低減効果が持続していると判断することができる。また、施工後4年経過時のグラフの傾きが、施工直後のグラフと同様に次第に小さくなっていることから、膨張が収束傾向に向かっているとみなすことができ、促進を13週目まで継続しても4週目の値とほぼ同等の数値となることが予測される。

今回の測定はリチウムイオン内部圧入工の施工後4年経過した時点で行ったが、さらに10年後、20年後に同様の残存膨張量試験を実施することにより、リチウムイオン内部圧入工によるASR抑制効果が構造物の供用期間中にわたって長期間持続していることを定量的に確認することができると考えられる。

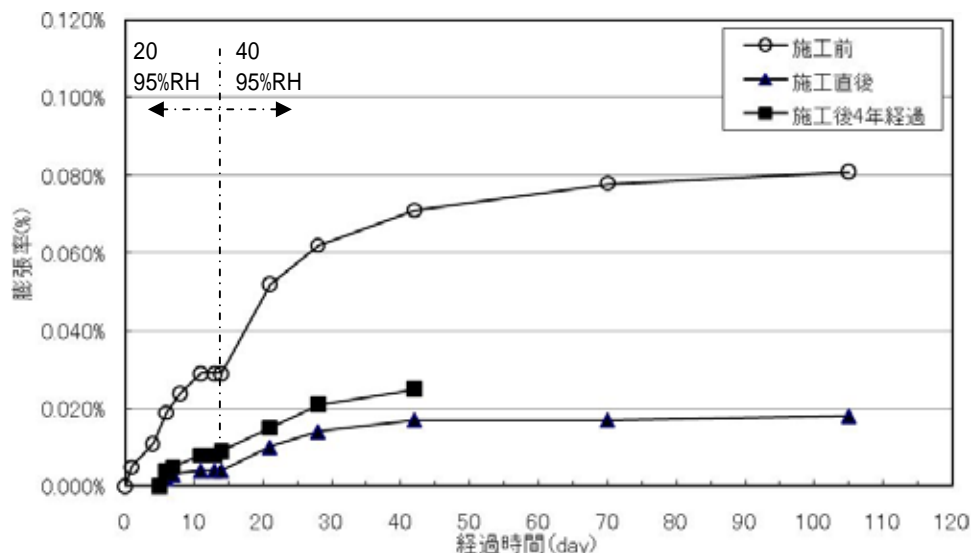


図 6-16 施設内擁壁の残存膨張量の経時変化(JCI-DD2法)

6.6 本章のまとめ

本章では、まず、実際に ASR 補修工事としてリチウムイオン内部圧入工が適用されたコンクリート構造物に対して施工直後に実施した亜硝酸リチウム浸透確認試験、リチウムイオン定量分析、残存膨張量試験の結果を整理し、実構造物におけるリチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果を検証した。また、それら対象構造物に対し、施工後の追跡調査を実施することにより、施工直後に得られていた ASR 抑制効果が長期間持続しているか否かについて検証を行った。

以下に、本章で得られた主な結論を示す。

- (1) リチウムイオン内部圧入工を施工した擁壁、橋脚、橋台において、内部圧入工完了直後に呈色試薬 TDI による亜硝酸リチウム浸透確認試験を実施した結果、呈色反応状況に差はみられたものの、圧入孔間の中央部付近から採取した全てのコア表面に呈色反応がみられたことから、各圧入孔間の範囲のコンクリート中には亜硝酸リチウムが浸透していたと判断することができる。コンクリート内部に亜硝酸リチウムが適切に浸透していることが、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果を得るための前提条件となるため、実施工においては構造物毎に浸透確認試験を実施することが重要であると考えられる。
- (2) リチウムイオン内部圧入工の施工前、施工後に採取したコンクリートコアを用いて残存膨張量試験を実施し、両測定値を比較することによって、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果を定量的に確認することができる。JCI-DD2 法、カナダ法のいずれの試験方法を用いた場合でも、残存膨張量が有害なレベルを示した施工前のコアに比べ、施工後の残存膨張量は大幅に低減されていることが示された。
- (3) 同一構造物から採取したコアにて、JCI-DD2 法およびカナダ法の両方の試験方法により残存膨張量を測定したところ、JCI-DD2 法による測定結果は ASR 抑制効果を十分に示すものであったのに対し、カナダ法による測定結果では ASR 抑制効果が十分に得られていないととれるものであった。これは、カナダ法の促進環境に起因するものと考えられる。すなわち、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果はコンクリート中の Na と圧入した Li とのイオンバランスによってもたらされていると考えられるが、カナダ法にて NaOH 溶液中にコアを浸漬することによって、コンクリート中の Na 含有率が増大した結果、再び膨張傾向を示したものと推察される。このことから、リチウムイオン内部圧入工による ASR 膨張抑制効果を定量的に示す残存膨張量試験としては、カナダ法は適していないと考えることができる。
- (4) リチウムイオン内部圧入完了から 4 年経過した橋台を対象に外観目視による追跡調査を実施した。コンクリート表面を入念に近接目視調査した結果、リチウムイオン内部圧入工を施工してから現在までの 4 年間で ASR の進行を伺わせるような変状やその兆候は認められず、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果は持続しているものと判断することができる。
- (5) リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果の持続性、長期耐久性を定量的に検証するために、施工後 4 年経過した擁壁から再度コアを採取し、JCI-DD2 法による残存膨張量試験を実施した。その結果、施工直後の残存膨張量（施工前よりも低減されている値）と同程度の残存膨張量が維持されていることが示され、施工後 4 年経過してもリチウムイオン内部圧

入工による ASR 抑制効果が持続していると定量的に判断することができる。

- (6)ただし、長期耐久性を論じる根拠として、施工後 4 年での検討結果だけでは十分とは言えない。今後はこれらの追跡調査を 10 年後、20 年後と定期的に継続し、それらを蓄積することによって構造物の供用期間中にわたって ASR 抑制効果が持続していることを確認していくことが重要であると考えられる。

【参考文献】

- 1) McCoy, W.J., Caldwell, A.G., “A New Approach to Inhibiting Alkali-Aggregate Expansion,”
Journal of the American Concrete Institute, Vol. 22, 1951, pp. 693–706.
- 2) Sakaguchi, Y., Takakura, M., Kitagawa, Hori, T., Tomosawa, F., and Abe, M., “The Inhibiting
Effect of Lithium Compounds on Alkali-Silica Reaction,” Proceedings of the Eighth International
Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Kyoto, Japan, 1989, pp. 229–234.
- 3) Stark, D., Morgan, B., Okamoto, P., Diamond, S., Eliminating or Minimizing Alkali-Silica
Reactivity, SHRP-C-343, National Research Council, Washington, DC, 1993.
- 4) Diamond, S., Ong, S., Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction,
London, United Kingdom, July 1992.
- 5) JCI-DD2 ; アルカリ骨材反応を生じたコンクリート構造物のコア試料による膨張率の測定方
法（案）,
- 6) 日本コンクリート工学協会：コンクリート診断技術 09 [基礎編] , 2009
- 7) (財)土木技術センター：建設省総合技術開発プロジェクト「コンクリートの耐久性向上技術
の開発（土木構造物に関する研究成果）報告書」, 1989
- 8) Katayama, T. and Futagawa, T. “ Diagenetic changes in potential alkali-reactivity of siliceous
sedimentary rocks in Japan – a geological interpretation”. Proc.8th International Conference on
Alkali-Aggregate Reaction in Concrete (ICAAR), Kyoto, Japan, pp.525-530.1989

第7章 結論

7.1 本研究により得られた結論

リチウムイオン内部圧入工は、リチウムイオンによるアルカリシリカゲルの非膨張化という優れた機能を積極的に活用する技術であり、ASR により劣化したコンクリート構造物の維持管理シナリオの一翼を担うことが期待される ASR 補修工法である。本論文は、リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果に関する一連の研究をまとめたものである。

以下に、各章で得られた結論を総括する。

「第3章 リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果」では、ASR 劣化したコンクリートに対してリチウムイオン内部圧入工を適用したときの ASR 抑制効果を検討するために実施した供試体実験結果をとりまとめた。まず、反応性骨材を用いた ASR コンクリート供試体に対し、亜硝酸リチウムをコンクリート練混ぜ段階で事前混入したケースにおける ASR 抑制効果を検討した。次に、ASR 劣化が顕在化したコンクリート削孔して亜硝酸リチウムを内部圧入したケースにおける ASR 抑制効果を検討し、事前混入のケースとの比較を行うことにより、亜硝酸リチウムの供給方法の相違が ASR 膨張抑制効果に与える影響について検討した。また、内部圧入により亜硝酸リチウムを ASR コンクリートに供給する場合において、以後の ASR 膨張を抑制するために必要となる亜硝酸リチウム量を求めるとともに、内部圧入工における圧入孔の削孔による膨張緩和作用について検討した。さらに、内部圧入工における注入圧力が膨張ひずみに与える影響について検討を加えた。

以下に、第3章で得られた主な結果を示す。

- (1) 反応性骨材として安山岩を使用した小型 ASR コンクリート供試体（ $100 \times H200\text{mm}$ ）において、コンクリート練混ぜ段階で亜硝酸リチウムを混和剤として事前混入（Li/Na モル比 0.4, 0.8, 1.2）し、温度 40°C 、湿度 95% 以上の環境下にて 670 日間膨張促進した場合、いずれの混入量の供試体においても ASR による膨張は発生しなかった。このことから、亜硝酸リチウムをモル比 0.4 以上の混入量にて事前混入することにより、ASR 膨張を抑制することができる。
- (2) 小型供試体（ $100 \times H200\text{mm}$ ）打設後、温度 40°C 、湿度 95% 以上の環境下にて ASR 膨張を促進させ、供試体表面に幅 0.2mm 程度のひび割れが発生した時点（膨張率 $1,500 \mu$ 程度）で亜硝酸リチウムを内部圧入（Li/Na モル比 0.4, 0.6, 0.8）して再び促進環境に置いた場合、モル比 0.6 および 0.8 にて内部圧入したケースでは圧入後の膨張が収束しており、ASR 膨張が抑制されている状況が示された。それに対し、モル比 0.4 にて内部圧入したケースでは圧入後も膨張率が上昇傾向を示しており、ASR 膨張の抑制効果としては不十分であった。このことから、内部圧入により亜硝酸リチウムをコンクリートに供給する場合、ASR を抑制するためにはモル比 0.6 以上の亜硝酸リチウム量が必要であるといえる。
- (3) 上記の(1)および(2)の結果より、コンクリートの配合、反応性骨材の種類、膨張促進環境など、同一条件のコンクリートであっても、亜硝酸リチウムの供給方法を事前混入とするか内

部圧入とするかによって、ASR 膨張を抑制するための亜硝酸リチウム必要量が異なった。その理由として、亜硝酸リチウムを事前混入した場合にはリチウムイオン存在下のコンクリート中でゲルが生成し、それが吸水膨張する前にリチウムと反応して非膨張性ゲルへと変質すると推察されるのに対し、内部圧入した場合では、ゲルが十分に吸水膨張してコンクリートに膨張を生じさせた段階でリチウムイオンを供給することとなるため、リチウムの作用対象となるゲルの生成量、比表面積も大きく、事前混入の場合よりも多くのリチウムイオン量が必要となると推察される。また、事前混入に比べて内部圧入ではコンクリート全体供給効率が劣ることも一因であると考えられる。

- (4) 中型供試体 (200 × 200 × 600mm) および大型供試体 (1000 × 1000 × 2000mm) を用い、自然暴露により ASR 膨張を進行させ、供試体表面に幅 0.2mm 程度のひび割れが発生した時点(膨張率 2,000 μ または 3,000 μ 程度)で Li/Na モル比 1.0 となる亜硝酸リチウム量を内部圧入して再び自然暴露を継続した場合、いずれの供試体においても圧入後の膨張が収束しており、ASR 膨張が抑制されている状況が示された。
- (5) 事前混入、内部圧入いずれの場合に対しても、超音波伝搬速度試験および動弾性係数試験により ASR 劣化進行の状況およびリチウムイオンによる ASR 抑制効果を評価することができた。ただし、内部圧入前後の超音波伝搬速度または動弾性係数の推移により ASR 抑制効果を評価する場合、対象コンクリート体積に対する圧入孔のグラウト材の割合が大きいときにはグラウト材による影響により各測定値が過大に表れる傾向がある。
- (6) 小型供試体 (100 × H200mm) 打設後、温度 40℃、湿度 95%以上の環境下にて ASR 膨張を促進させ、供試体表面にまだひび割れが発生しない段階で亜硝酸リチウムを内部圧入 (Li/Na モル比 0.19, 0.26, 0.69) して再び促進環境に置いた場合、モル比 0.69 にて内部圧入したケースでは圧入後の膨張が表れておらず、ASR 膨張が抑制されている状況が示された。ただし、この圧入には 500 時間を要しており、ひび割れの少ないコンクリートへの内部圧入は実施工における施工日数としては現実的でないと考えられる。
- (7) 内部圧入工における削孔の工程が、以後の ASR 膨張を緩和する傾向が若干認められた。ただし、この膨張緩和作用が顕著に表れるのは小型供試体実験のようにコンクリート体積に対して削孔の占める割合が大きい場合に限られると推察される。
- (8) 内部圧入工における注入圧力が、圧入直後のコンクリート膨張を増大させる傾向が認められた。しかし、その膨張の増加量は最大でも 95 μ であり、リチウムイオン内部圧入により数千 μ のオーダーで膨張を抑制することに比べると、その量は極めて少量であり、リチウムイオンを内部圧入することによる膨張抑制効果 (メリット) の前ではその僅かな膨張ひずみの増大 (リスク) は無視してもさしつかえないと考えられる。

「第 4 章 内部圧入によりリチウムイオンを供給されたアルカリシリカゲル」では、リチウムイオンによる ASR 抑制メカニズムをゲル中の Na^+ と添加された Li^+ とのイオン交換によるゲルの非膨張化と仮定し、まず、内部圧入工によりリチウムイオンを供給されたゲル試料にて電子顕微鏡観察を行い、リチウムイオン供給によるゲルの物理的形狀変化の有無を確認した。次いで同様のゲルを含む薄片研磨試料を作成し、EPMA および TOF-SIMS を用いてゲル中に含まれる各元

素の画像マッピングを行い、内部圧入工によりリチウムイオンを供給されたゲルに含まれる元素の定性分析を行った。さらに、リチウムを供給されたゲルと供給していないゲルを試料とし、EPMA および TOF-SIMS を用いてゲル中に含まれる各元素の定量分析を行い、リチウムイオンがゲルの元素組成に与える影響について検討した。

以下に、第 4 章で得られた主な結果を示す。

- (1)リチウムイオンを供給していないアルカリシリカゲルと、内部圧入工にてリチウムイオンを供給した後のアルカリシリカゲルの形状を走査電子顕微鏡 (SEM) により観察した結果、両ゲルともに反応リム内では非晶質のゲルが生成し、一部にはその表面に粒状または網目状へと変化しており、骨材外側のセメントペースト側では網目状のゲルが生成している状況が認められた。これらはいずれも典型的なアルカリシリカゲルの形態であり、本試料による観察の範囲内ではリチウムイオン供給の有無によるゲルの物理的形態の変化は認められなかった。
- (2)これまで、EPMA では検出不能とされてきたリチウムイオンの元素分析が、TOF-SIMS を用いることによって可能となることが示された。その結果、アルカリシリカゲルの位置に存在するリチウムイオンの分布状況を拡大元素マッピング像として示すことができた。
- (3)TOF-SIMS によるリチウムイオンの拡大元素マッピングの結果、内部圧入工にて亜硝酸リチウムを圧入することにより、アルカリシリカゲルの位置にリチウムイオンが到達している状況および骨材周囲のセメントペーストの範囲にリチウムイオンが存在している状況が示された。このことにより、内部圧入によるリチウムイオンの移動はコンクリート中のひび割れを介した浸透だけでなく、連続空隙内の浸透またはコンクリートマトリックス中への圧力勾配や濃度勾配による移動などによっても行われるものと推察することができる。
- (4)EPMA による元素定量分析の結果、リチウム供給の有無によるゲル中の $[Ca]/[Na+K]$ の比はいずれも典型的なアルカリシリカゲルに見られる化学組成の範囲内であり、両者に大きな差異は認められなかった。しかし Na_2O 含有率に着目すると、リチウムイオンを供給していないゲルでは平均 7.90%であるのに対し、リチウムイオン内部圧入後のゲルでは平均 6.82%と少ない値を示している。これは、内部圧入工により Li がゲル中に供給され、ゲル中の Na とイオン交換した可能性が高い。
- (5)TOF-SIMS によるリチウムイオンの定量分析方法として、構成元素比率が既知であるリシア輝石標準試料における各元素含有率と、TOF-SIMS マッピング像上の各元素のドットカウント数との相関を求め、分析試料中の各元素含有比率を相対強度として表すことを提案し、リチウムイオン内部圧入後のゲル中に含まれるリチウムイオン量を算出した。
- (6)EPMA および TOF-SIMS による各元素定量分析の結果、アルカリシリカゲルに到達し、その非膨張化に寄与したと考えられるリチウムイオン量は Li/Na モル比 0.17 ~ 0.21 となる量であった。この供試体は Li/Na モル比 0.6 となるリチウムイオン量を内部圧入したものであり、ゲルの非膨張化に Li/Na モル比 0.17 ~ 0.21 程度の量のリチウムイオンが必要だったとすると、その量をゲルの位置まで浸透させるためには、セメントペースト中に留まる分をロスとして考慮して、Li/Na モル比 0.6 となるリチウムイオン量を添加する必要があったと換言することができる。
- (7)亜硝酸リチウムの平衡湿度試験の結果、亜硝酸リチウムは相対湿度を低下させる効果がある

ことがわかった。これは、コンクリート内部に亜硝酸リチウムが存在する場合、コンクリート中の気孔中の湿度を亜硝酸リチウムが吸収し、アルカリシリカゲルの吸水膨張反応に消費される水分量を減少させる可能性を示唆すると考えられる。この場合、リチウムイオン内部圧入工を施工したコンクリートは、リチウムイオンによるゲルの非膨張化に加え、アルカリシリカゲルの吸水抑制効果も付加されているものと推定される。

「第 5 章 内部圧入によるリチウムイオンの浸透」では、まず内部圧入工によりリチウムイオンを供給されたコンクリート内部におけるリチウムイオンの浸透状況を供試体実験によって明らかにし、リチウムイオンの浸透状況と ASR 膨張抑制効果との関係を整理した。次にこれまでの施工実績および供試体実験により得られた内部圧入データに基づき、コンクリートの劣化程度と圧入時間との関係を整理することにより、リチウムイオンの内部圧入に要する時間の算定方法を提案した。

以下に、第 5 章で得られた主な結果を示す。

- (1) 試薬 TDI による呈色程度とリチウムイオン含有量および亜硝酸イオン含有量との間には相関関係があり、いずれのイオン含有量も呈色が濃いほど多いことがわかった。また、両者における呈色状況の濃淡と含有量との関係および傾向が一致しており、内部圧入による亜硝酸イオンとリチウムイオンの浸透速度はほぼ同等であることが示された。このことにより、内部圧入工におけるリチウムイオン浸透確認試験として試薬 TDI による呈色反応試験が適用できると判断できる。
- (2) ASR により劣化したコンクリートにリチウムイオン内部圧入工を施工した後の亜硝酸リチウムの分布状況を確認するために、供試体をワイヤーソーで切断して試薬 TDI による呈色反応試験を実施した。その結果、圧入孔近傍のコンクリートの呈色反応は濃く、圧入孔から離れるほど呈色反応が薄くなっている状況が示された。
- (3) コンクリート表層部とコンクリート中心部の呈色状況を比べると、中心部のほうがより呈色の濃い範囲が多いことが示された。また、意図的に圧入孔を設けなかった位置付近のコンクリートでは、当然ながら呈色の濃い範囲が表れておらず、圧入孔間隔を順守する重要性が示された。
- (4) コンクリート内部の微細なひび割れに沿って、呈色の濃い部分が見られた。また、そのひび割れの周囲にも連続した呈色反応が表れていた。これらより、コンクリート中の亜硝酸リチウムの移動はコンクリート内部のひび割れに沿って優先的に行われるものの、その後はコンクリートマトリックス中への圧力勾配や濃度勾配による浸透も行われていると考えられる。
- (5) ASR によるコンクリートの劣化程度および本来のコンクリート内における微細構造の状態を表す指標として圧縮強度および静弾性係数の 2 つに着目したとき、それらの指標と亜硝酸リチウムの内部圧入に要する時間との間には相関関係が見られ、圧縮強度あるいは静弾性係数が大きいほど（劣化程度が小さいほど）内部圧入には長時間を要する傾向が認められた。
- (6) 亜硝酸リチウムの内部圧入のしやすさに関するパラメータ k を施工データに基づく経験式として回帰分析することにより、ASR によるコンクリートの劣化程度に応じた亜硝酸リチウムの設計圧入時間算定式を提案した。

「第6章 リチウムイオン内部圧入による ASR 抑制効果の検証」では、まず、実際に ASR 補修工事としてリチウムイオン内部圧入工が適用されたコンクリート構造物に対して施工直後に実施した亜硝酸リチウム浸透確認試験、リチウムイオン定量分析、残存膨張量試験の結果を整理し、実構造物におけるリチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果を検証した。また、それら対象構造物に対し、施工後の追跡調査を実施することにより、施工直後に得られていた ASR 抑制効果が長期間持続しているか否かについて検証を行った。

以下に、第6章で得られた主な結論を示す。

- (1) リチウムイオン内部圧入工を施工した擁壁、橋脚、橋台において、内部圧入工完了直後に呈色試薬 TDI による亜硝酸リチウム浸透確認試験を実施した結果、呈色反応状況に差はみられたものの、圧入孔間の中央部付近から採取した全てのコア表面に呈色反応がみられたことから、各圧入孔間の範囲のコンクリート中には亜硝酸リチウムが浸透していたと判断することができる。コンクリート内部に亜硝酸リチウムが適切に浸透していることが、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果を得るための前提条件となるため、実施工においては構造物毎に浸透確認試験を実施することが重要であると考えられる。
- (2) リチウムイオン内部圧入工の施工前、施工後に採取したコンクリートコアを用いて残存膨張量試験を実施し、両測定値を比較することによって、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果を定量的に確認することができる。JCI-DD2 法、カナダ法のいずれの試験方法を用いた場合でも、残存膨張量が有害なレベルを示した施工前のコアに比べ、施工後の残存膨張量は大幅に低減されていることが示された。
- (3) 同一構造物から採取したコアにて、JCI-DD2 法およびカナダ法の両方の試験方法により残存膨張量を測定したところ、JCI-DD2 法による測定結果は ASR 抑制効果を十分に示すものであったのに対し、カナダ法による測定結果では ASR 抑制効果が十分に得られていないととれるものであった。これは、カナダ法の促進環境に起因するものと考えられる。すなわち、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果はコンクリート中の Na と圧入した Li とのイオンバランスによってもたらされていると考えられるが、カナダ法にて NaOH 溶液中にコアを浸漬することによって、コンクリート中の Na 含有率が増大した結果、再び膨張傾向を示したものと推察される。このことから、リチウムイオン内部圧入工による ASR 膨張抑制効果を定量的に示す残存膨張量試験としては、カナダ法は適していないと考えることができる。
- (4) リチウムイオン内部圧入完了から4年経過した橋台を対象に外観目視による追跡調査を実施した。コンクリート表面を入念に近接目視調査した結果、リチウムイオン内部圧入工を施工してから現在までの4年間で ASR の進行を伺わせるような変状やその兆候は認められず、リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果は持続しているものと判断することができる。
- (5) リチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果の持続性、長期耐久性を定量的に検証するために、施工後4年経過した擁壁から再度コアを採取し、JCI-DD2 法による残存膨張量試験を実施した。その結果、施工直後の残存膨張量（施工前よりも低減されている値）と同程度の残存膨張量が維持されていることが示され、施工後4年経過してもリチウムイオン内部圧入工による ASR 抑制効果が持続していると定量的に判断することができる。
- (6) ただし、長期耐久性を論じる根拠として、施工後4年での検討結果だけでは十分とは言えな

い．今後はこれらの追跡調査を 10 年後，20 年後と定期的に継続し，それらを蓄積することによって構造物の供用期間中にわたって ASR 抑制効果が持続していることを確認していくことが重要であると考えられる．

7.2 リチウムイオン内部圧入を用いた ASR 対策のシナリオデザイン

コンクリート構造物に要求される性能は、大きく分けて“安全性能”、“使用性能”、“第三者影響度に関する性能”、“美観・景観”および“耐久性能”に分類される。道路橋をはじめとする我が国の社会資本を形成する膨大な量のコンクリート構造物を適切かつ合理的に維持管理していくためには、これらの各要求性能に対し、当該構造物のその時点での保有性能を正しく評価し、それに加えて将来的な劣化進行予測を適切に行い、今後想定される性能低下も考慮したうえで、対策工が必要かどうかを判断する必要がある。

ASR により構造物の耐久性能が損なわれている場合、または耐久性能の著しい低下が予想される場合は、ASR による劣化の進行を抑制するための補修対策工を行う必要がある。これは、この時点で耐荷性能が大きく低下しておらず、適切な補修対策によって耐久性能の回復が見込める場合に適用されるシナリオである。また、ASR による変状によりコンクリート中の鋼材が腐食環境にさらされるおそれがある場合には、その点も考慮した補修工法を選定する必要がある。

ASR による劣化の進行を抑制する補修工法として、水分供給の遮断を主目的とする表面被覆工法、表面含浸工法、ひび割れ注入工法がある。またゲルの非膨張化による ASR 抑制を目的としたリチウムイオン塗布含浸工およびリチウムイオン内部圧入工法がある。ASR 対策の最も基本的な考え方は水分供給の遮断であると考えられるため、構造物の条件が整っている場合には表面被覆工法、表面含浸工法、ひび割れ注入工法の適用から検討すべきであると考えられる。ここで、水分供給の遮断による対策が適する条件とは、コンクリートの残存膨張性と水分遮断の難易度であると考えられる。残存膨張性に着目すると、適用する構造物の残存膨張量が大きい場合、施工後の水分供給を遮断しても、既に進行中であるコンクリートの膨張反応に対し被覆材の伸び能力が追従できず、再劣化を生じる可能性が高い。水分遮断の難易度に着目すると、例えば、橋台や擁壁など構造物の背面が土砂に接している場合には、その面の被覆作業は不可能であるため、背面からの水分が構造物内に浸入することとなる。また、橋脚や橋台の支承面においては、支承やアンカーバー、上部工主桁などが障害となり、支承面の被覆作業を十分に行うことができない場合がある。この場合、橋梁上部工の伸縮装置部などから流下する水分の浸入を完全に防ぐことは困難となる。このような条件下において、水分浸入を完全に遮断できなかったために再劣化している事例も少なくないことから、十分な補修効果が得られる見込みのある場合にのみ表面被覆工を適用すべきとの考え方も示されている。

構造物の残存膨張性が依然として高く、将来的に有害な膨張を引き起こす可能性が高いと判断される場合、表面被覆工などの水分供給遮断による対策工では再劣化を引き起こす可能性が高く、定期的な再補修を繰り返すという維持管理計画が必要となる。そのような場合には、リチウムイオン内部圧入工により ASR 膨張性を低減させる対策が効果的であると考えられる。リチウムイオン内部圧入工を施工した構造物は以後の ASR 膨張反応が進行しないため、ASR による再劣化のリスクが極めて低いと考えられる。

また、水分供給を完全に遮断することが困難な構造物に対しても、同様に表面被覆工などの水分供給遮断による対策工では再劣化を引き起こす可能性が高く、やはり定期的な再補修を繰り返すという維持管理計画が必要となる。そのような場合にも、以後の水分供給条件に補修効

果が左右されないリチウムイオン内部圧入工が有効であると考えられる。

ここで示したように、リチウムイオン内部圧入工を施工した構造物は、施工前の残存膨張性や将来的な水分供給条件で ASR 抑制効果が左右されないため、ASR による再劣化のリスクが極めて低いと考えられる。これは、水分供給の遮断を目的とした対策工法が定期的な再補修を繰り返す必要性が高いと判断される場合、構造物の予定供用期間におけるライフサイクルコスト (LCC) として両者を比較すると、リチウムイオン内部圧入工のほうに優位性が認められると考えられる。

ASR 膨張の進行性については、残存膨張量試験が最も有力な評価法であるが、骨材の種類や環境条件によっては残存膨張量のみでは劣化進行性を適切に判定し得ない状況も想定される。したがって、残存膨張量試験の結果に加え、使用されている骨材の種類、既往の点検結果、維持管理実績、構造物の使用環境（水分供給状況や凍結防止剤の散布状況）なども併せて、適切な評価を行う必要がある。

以上で述べたとおり、ASR により劣化したコンクリート構造物の維持管理シナリオは、構造物の現時点での保有性能に加え、将来的な ASR 劣化進行により今後想定される性能低下も考慮したうえで、合理的に選定することが重要である。本研究の成果がリチウムイオン内部圧入工の信頼度および精度の向上に寄与し、ASR により劣化したコンクリート構造物の維持管理シナリオをデザインする上で、リチウムイオン内部圧入工がその一翼を担うための一助となれば幸いである。

謝辞

本論文は、著者が京都大学大学院工学研究科社会基盤工学専攻博士後期課程に入学以来、取り組んでまいりました一連の研究成果をとりまとめたものです。

京都大学大学院教授・宮川豊章先生には、本研究の遂行ならびに本論文のとりまとめにあたり、終始熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました。また、研究内容だけに留まらず、研究に取り組む姿勢や社会人としての在り方、人生哲学にいたるまでご教示いただきました。衷心より感謝の意を表します。また、京都大学大学院教授・河野広隆先生、西山峰広先生には、本研究のとりまとめにあたり、貴重なご指導、ご助言を賜りました。ここに厚くお礼申しあげます。

京都大学大学院准教授・服部篤史先生には、本研究の遂行にあたり、常に温かいお言葉でご助言をいただきました。深く謝意を表します。京都大学大学院准教授・山本貴士先生には、研究活動全般を通じて度重なるご支援をいただくとともに、研究の細部に至るまで丁寧なご指導を賜りました。厚くお礼申しあげます。京都大学大学院助教・高谷哲先生には、実験遂行や研究室での円滑な活動に度重なるご支援をいただきました。ここに深く感謝いたします。技術職員・檜垣義雄氏には、実験装置の安全管理において多大なご支援をいただきました。感謝の意を表します。京都大学・三木由有氏には事務的な面から常にご支援をいただきました。厚くお礼申しあげます。

京都大学大学院構造材料学研究室の学生、卒業生、関係者の皆様には、本研究を遂行するにあたり、数多くのご協力、ご支援をいただきました。特に、阪口晃祐氏（現・大成建設㈱）および井上大希氏（現・㈱日本航空インターナショナル）には、卒業研究を通じて多大なるご協力をいただきました。心より感謝いたします。

川崎地質㈱・片山哲也氏には、TOF-SIMS によるリチウムイオンの分析を行うにあたり、多大なるご助言、ご指導を賜りました。心よりお礼申し上げます。日産化学工業㈱・堀孝廣氏、須藤裕司氏には、亜硝酸リチウムの化学的アプローチについて数々のご助言とご支援を賜りました。深く謝意を表します。大鉄工業㈱・金好昭彦氏には、研究計画の段階から多岐にわたるご助言、ご指導を賜りました。心より感謝いたします。福德塗装工業㈱・徳納武使氏、河原健児氏、井上建設㈱・峯松昇司氏には、数々の実験遂行にあたり、多大なるご協力、ご支援をいただくとともに、常に温かい励ましのお言葉をいただきました。厚くお礼申しあげます。㈱鴻池組・齊藤久克氏、富澤直樹氏をはじめとする ASR リチウム工法協会の皆様には、本研究活動にご理解をいただくとともに、貴重な施工データをご提供いただきました。深く謝意を表します。

経営環境の厳しいなか、著者が社会人学生として京都大学大学院博士後期課程に入学することを許可していただいた、極東興和㈱代表取締役社長・長谷部正和氏、元取締役・長寿良氏氏、取締役事業本部副本部長・土屋英治氏、事業本部技術部長・池田俊幸氏、管理本部総務部長・藤並信幸氏をはじめとする極東興和㈱の全ての役職員の方々に深く感謝いたします。特に、本研究の遂行をあらゆる面から常にご支援、ご指導いただいた、技術開発課長・岡田繁之氏に深く感謝いたします。また、研究計画から実験遂行、データ整理にいたるまで多大なるご協力を

いただいた旧補修課・三原孝文氏，政所暢利氏，技術開発課・直野和人氏，河金甲氏，野口裕介氏に感謝の意を表します．そして，取締役大阪支店長・大田光英氏をはじめとする大阪支店の皆様には，大学主体となりがちな著者の活動を常に温かくご支援いただきました．心より感謝いたします．

京都大学大学院博士後期課程にほぼ同時期に在籍した阪神高速道路(株)・松本茂氏(M)，佐々木一則氏(S)，西日本旅客鉄道(株)・渡辺佳彦氏(W)，そして著者(E)の4名の社会人学生で【MEWS】という共同体を設立し，互いに切磋琢磨しあう関係を築くことができました．著者が無事に本論文をまとめることができたのは，この MEWS の皆様との情報交換，叱咤激励，紆余曲折があったからにほかなりません．心より感謝いたします．また，住友大阪セメント(株)・若杉三紀夫氏，清水建設(株)・田中博一氏，西日本旅客鉄道(株)・近藤拓也氏には，研究室を通じて多大なご助言とご支援をいただきました．厚くお礼申し上げます．

最後に，これまで常に筆者を励ましてくれた両親，そして京都での単身赴任生活を広島から常に笑顔で支えてくれた妻・安津子に深く感謝の意を表し，本論文の謝辞といたします．